

Die Rolle von Defekten in hocheffizient emittierenden InGaN-basierten Heterostrukturen

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangen des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)
genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Frank Ferdinand Hitzel
aus Hannover

1. Referent:	Prof. Dr. A. Hangleiter
2. Referent:	Prof. Dr. A. Waag
eingereicht am:	09.02.2004
mündliche Prüfung (Disputation) am:	26.04.2004
Jahr des Drucks:	2004

Vorabveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch die Mentorin oder den Mentor/die Betreuerin oder den Betreuer der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen:

- A. Hangleiter, F. Hitzel, S. Lahmann, U. Rossow, *Composition dependence of polarization fields in GaInN/GaN quantum wells*, Appl. Phys. Lett. **83**, 1169 (2003)
- T. Riedl, F. Hitzel, A. Hangleiter, S. Miller, A. Weimar, G. Brüderl, A. Lell, V. Härle, *Revealing the defect structure in laterally overgrown GaN stripes utilizing photoelectrochemical etching techniques*, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 3381 (2003)
- U. Rossow, F. Hitzel, N. Riedel, S. Lahmann, J. Bläsing, A. Krost, G. Ade, P. Hinze, and A. Hangleiter, *Influence of low-temperature interlayers on strain and defect density of epitaxial GaN layers*, J. Crystal Growth **248**, 528 (2003)
- F. Hitzel, A. Hangleiter, S. Miller, A. Weimar, G. Brüderl, A. Lell, V. Härle, *High-resolution near-field spectroscopy investigation of GaN laterally overgrown structures on SiC* Appl. Phys. Lett. **82**, 4071 (2003)

Tagungsbeiträge:

- S. Lahmann, F. Hitzel, U. Rossow, A. Hangleiter, *Analysis of quantum efficiency of high brightness GaInN/GaN quantum wells*, phys. stat. sol. (c) **0**, 2202 (2003)
- U. Ahrend, U. Rossow, N. Riedel, M. Greve, F. Hitzel, A. Hangleiter, *Growth of $Al_xGa_{1-x}N$ and GaN on photo-electrochemically patterned SiC substrates*, phys. stat. sol. (c) **0**, 2072 (2003)
- F. Hitzel, U. Ahrend, N. Riedel, U. Rossow, A. Hangleiter, *High resolution near-field spectroscopy investigation of tilted InGaN quantum wells*, phys. stat. sol. (c) **0**, 2674 (2003)
- C. Netzel, S. Heppel, F. Hitzel, S. Miller, A. Weimar, G. Brüderl, H. J. Lugauer, A. Lell, V. Härle, A. Hangleiter, *Comparative study between laser performance and carrier lifetime of 400 nm emitting GaInN/GaN laser diodes*, phys. stat. sol. (c) **0**, 2304 (2003)
- U. Rossow, N. Riedel, F. Hitzel, T. Riedl, A. Hangleiter, *Lateral growth of AlGaIn and GaN on SiC substrates patterned by photo-electrochemical etching*, Mat. Res. Symp. Proc. **743**, L1.9.1 (2003)

-
- F. Hitzel, S. Lahmann, U. Rossow, A. Hangleiter, *Correlation between emission spectra and defect position in InGaN-based light emitting devices* phys. stat. sol. (c) **1**, 537 (2002)
 - F. Hitzel, A. Hangleiter, S. Bader, H.-J. Lugauer, V. Härle, *Correlation of Defects and Local Bandgap Variations in GaInN/GaN/AlGaN LEDs*, phys. stat. sol. (b) **228**, 407 (2001).

Übersicht

Das Ziel dieser Arbeit ist die Erklärung der Tatsache, dass InGaN-basierte Leuchtdioden leuchten. Anders formuliert: Es wird ein Mechanismus aufgezeigt, der dazu führt, dass Kristalldefekte in InGaN/GaN-Quantenfilmstrukturen nahezu keinen Einfluss auf die strahlende Rekombination haben. Diese Frage ist Gegenstand langanhaltender, kontroverser Diskussionen. Der Nachweis gelingt unter Kombination zahlreicher Untersuchungsmethoden. Als Hauptinformationsquelle dieser Arbeit dient die optische Nahfeldspektroskopie.

Der Inhalt dieser Arbeit ist zweigeteilt. Der erste Teil beschreibt die Erweiterung eines kommerziellen optischen Nahfeldmikroskops (SNOM) der Firma DME im Hinblick auf die Verwendung im ultravioletten Spektralbereich und tiefen Temperaturen, sowie auf die Aufnahme kompletter optischer Spektren an jedem Punkt der Oberfläche einer Probe. Nachdem zunächst auf die grundsätzlichen Probleme eines optischen Nahfeldmikroskops eingegangen wird, beschreibt Kapitel 4 die notwendigen Hardware-Erweiterungen und Verfahren, die für den Einsatz des optischen Nahfeldmikroskops in unserem Fall benötigt werden. Diese bestehen aus der Entwicklung eines Faserhalters, der Herstellung als optische Sonden geeigneter Faserspitzen sowie der Aufnahme der Spektroskopieinformationen. Das Ergebnis der Untersuchungen sind ein wiederverwendbarer Faserhalter mit einer minimalen Fasereinbauzeit von etwa 1 Minute, der geeignet ist, um systematische Untersuchungen der optischen Sonden sowie routinemäßige Messungen durchzuführen. Der entwickelte Prozess zur Faserherstellung ermöglicht die zeitsparende Produktion als optische Sonden geeigneter Fasern gleichbleibender Qualität. Das Modul zur optischen Datenaufnahme ist in der Lage, eine Probenoberfläche in einem Raster von 128x128 innerhalb etwa einer halben Stunde zu scannen und dabei in jedem Punkt ein optisches Spektrum aufzunehmen. Die hier gewonnenen Erkenntnisse fließen auch teilweise in die Fertigung zukünftiger DME-SNOMs ein. Kapitel 5 beschreibt die Auswertung der etwa 16000 optischen Spektren pro Messung mit hoher Effizienz und im Hinblick auf die Minimierung von Störeinflüssen.

Mit Kapitel 6 beginnt der zweite Teil der Arbeit, der sich mit der Klärung der Defektinaktivität beschäftigt. Abschnitt 6.5 zeigt, dass beim Wachstum von GaN bei tiefen Temperaturen an *Threading Dislocations* V-Defekte entstehen. Dieser Befund konnte durch Defektdichtevergleiche mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) sowie durch Transmissions-Elektronenmikroskop-Aufnahmen (TEM-Aufnahmen) bestätigt werden. Die SNOM-Messung an einer ELOG¹-Probe in Abschnitt 9.3 zeigt uns, dass das Wachstum verkippter Quantenfilme zu einer starken Blauverschiebung der Emission führt. Wie in einer TEM-Aufnahme eines V-Defekts (Abbildung 9.12) verifiziert werden kann, befinden sich auch an den Facetten der V-Defekte verkippte Quantenfilme, die ebenfalls eine vergrößerte Bandlücke aufweisen sollten. In der TEM-Aufnahme lässt sich eine stark reduzierte Wachstumsgeschwindigkeit und damit stark reduzierte Dicke der Quantenfilme erkennen. Dies führt zu der Vermutung, dass im Mechanismus der

¹ELOG = Epitaxial Lateral Overgrowth

V-Defektentstehung die Ursache für die Defektinaktivität in InGaN Quantenfilmen zu suchen ist.

Neben der reduzierten Wachstumsgeschwindigkeit sollte auch ein schwächeres piezoelektrisches Feld für eine Abnahme der effektiven Bandlücke sorgen. Eine dahingehende Rechnung in Abschnitt 9.4 zeigt, dass die durch die Verkipfung bewirkte Abschwächung nicht ganz so stark ist, wie ein reines Sinusgesetz vermuten lässt.

Um die Theorie der vergrößerten Bandlücke auf den V-Defektfacetten zu überprüfen, wurde anhand planarer InGaN-Proben mittels SNOM in Abschnitt 9.5 nach einer entsprechenden Facettenlumineszenz gesucht und diese auch in Form sehr schmalbandiger, hochenergetischer und lokal begrenzter Emissionen gefunden. Durch ein künstliches Vergrößern der V-Defekte ließ sich die Häufigkeit des Auftretens derartiger Emissionen ebenfalls vergrößern.

Mittels temperaturabhängiger Photolumineszenzmessungen konnte in Kapitel 7 ein direkter Zusammenhang zwischen Dicke der Tieftemperaturschicht, d.h. V-Defektgröße, und Quantenausbeute nachgewiesen werden. Bereits eine leichte Vergrößerung der V-Defekte, die ohne spezielle Maßnahmen in Proben mit nur einem Quantenfilm nahezu nicht vorhanden sind, resultierte in einer starken Zunahme der Quantenausbeute.

Letztendlich wurde durch eine Simulationsrechnung in Abschnitt 10.4 gezeigt, dass die Reduktion der Wachstumsgeschwindigkeit um den Faktor 5, wie er aus oben genanntem TEM-Bild zu erkennen war, bei den hier behandelten Proben zu einer Ladungsträgerbarriere von etwa 350 meV führt. Dies reicht aus, um auch bei Raumtemperatur noch eine effiziente Defektabschirmung zu bewirken.

Alle Erkenntnisse zusammengekommen lassen darauf schließen, dass die Entstehung von V-Defekten die Ursache für die Defektinaktivität in InGaN-basierten LEDs sind.

Inhaltsverzeichnis

1	Blau, eine Farbe wie jede andere?	1
2	Grundlagen von Gruppe III Nitriden	5
2.1	Warum Gallium-Nitrid?	5
2.2	Grundlegende Eigenschaften	7
2.3	Herstellung von Gruppe III Nitriden mittels MOVPE	9
2.4	Defekte	10
2.4.1	V-Defekte	12
2.5	Verspannungen und Polarisierung	12
2.5.1	Beschreibung der Elastizität eines GaN-Kristalls	12
2.5.2	Piezoelektrizität	14
2.6	Eigenschaften von InGaN-basierten Lichtemittern	16
2.6.1	Rekombination	16
2.6.2	Der InGaN Quantenfilm	19
2.6.3	Schichtstruktur von InGaN LEDs	21
2.6.4	Woher kommt die Inaktivität der Defekte?	22
2.6.5	Bedingungen für die effektive Abschirmung von Defekten	23
2.6.6	Welche anderen Gründe für die Ineffektivität der Defekte könnte es geben?	26
3	Das Optische Nahfeldmikroskop (SNOM)	29
3.1	Wie nah ist das Nahfeld?	29
3.2	Aufbau des optischen Nahfeldmikroskops (SNOM)	31
3.3	Alternativen zum SNOM	32
4	Integration und Weiterentwicklung des SNOM	35
4.1	Aufnahme der Spektroskopie-Informationen	35
4.2	Korrektur des Annäherungsmechanismus	38
4.2.1	Funktionsweise der Abstandsregelung	38
4.3	Entwicklung eines Faserhalters	44
4.3.1	Frequenzgang des neuen Faserhalters	46
4.4	Herstellung von Faserspitzen	50
4.5	Abschätzung der Anregungsleistung	54
5	Durchführung von SNOM-Messungen	57
5.1	Das SNOM als Topographie-Scanner	57
5.1.1	Reproduzierbarkeit	57

5.1.2	Einflüsse der Probentopographie auf die optische Information	61
5.1.3	Skalierung der Topographie	62
5.2	Asynchronität	62
5.3	Auswertung der optischen Information	64
5.3.1	Welch ein Glück: Normierung	64
5.3.2	Lokale Filterung	66
5.3.3	Erstellung von Wellenlängenbildern	66
5.3.4	Peakbreitenbilder	68
5.3.5	Spektrum der Dynamik	70
6	Defekte in InGaN/GaN-Strukturen und deren Dekoration	73
6.1	Defekttypen in GaN	73
6.2	Belegung der Oberfläche	75
6.3	Nasschemisches Defektätzen	76
6.4	Photoelektrochemisches (PEC) Ätzen	77
6.5	Überwachen mit einer Marker-Schicht	78
7	Temperaturabhängige Photolumineszenzmessungen	81
7.1	Verfahren zur Bestimmung der internen Quantenausbeute	81
7.2	Messaufbau	83
7.3	Typische Ergebnisse	84
7.3.1	Interpretation der temperaturabhängigen Quantenausbeuten	86
7.3.2	Temperaturabhängigkeit der reinen GaN-Emission	87
8	SNOM-Messungen an GaN-Strukturen	89
8.1	Optimierung von ELOG-Strukturen	90
8.1.1	Messungen an konventionellen ELOG-Strukturen	91
8.1.2	Messungen an ELOG-Strukturen mit geätztem Substrat	97
9	Untersuchung von InGaN-Quantenfilmen	101
9.1	Wachstum von InGaN-Schichten	101
9.2	Effektive Bandlücke von InGaN-Quantenfilmen	102
9.2.1	Numerische Lösung der Schrödingergleichung	102
9.3	InGaN Quantenfilme auf Kristallfacetten	105
9.3.1	Messungen an einer nicht-planarisierten ELOG-Probe	105
9.3.2	Zusammenfassung	109
9.3.3	Führen Defekte zu einer Rotverschiebung der Emission?	109
9.3.4	Und wo ist die Barrierenemission...?	112
9.4	Verspannungen und Feld in der $[10\bar{1}1]$ -Ebene	113
9.4.1	Transformation in ein rechtwinkliges Koordinatensystem	114
9.4.2	Die Verspannungsebene	115
9.4.3	Vergleich der Piezofelder	117
9.5	Messungen an unstrukturierten GaN / InGaN - Proben	120
9.5.1	Direkte Korrelation zwischen Emissionswellenlänge und Defektposition	120

10 Einfluss der V-Defekte	125
10.1 Probenmorphologie	125
10.2 Quantenausbeute	127
10.3 SNOM-Aufnahmen	132
10.4 Können V-Defekte eine effektive Barriere sein?	136
10.4.1 Simulation	136
11 Zusammenfassung und Ausblick	143
A Erweiterte Verfahren	145
A.1 Numerische Lösung der Poissongleichung	145
A.2 Selbstkonsistente Lösung von Schrödinger- und Poissongleichung	146
B Das Spektrum der spontanen Emission	149
C Liste der Proben	151

Abbildungsverzeichnis

2.1	Karte der III/V-Halbleiter	5
2.2	Kristallrichtungen	6
2.3	Einheitszelle des GaN-Kristalls	6
2.4	Kistallanordnung bei verschiedenen Terminierungen der Oberfläche	7
2.5	Bandverlaufsschema am Γ -Punkt eines GaN-Kristalls	8
2.6	Prinzipskizze eines MOVPE-Reaktors	9
2.7	TEM-Cross-Section einer LED	11
2.8	V-Defekt im TEM	11
2.9	Komponenten des Verspannungstensors	12
2.10	Prinzip der Kaskadenrekombination	18
2.11	Prinzip der Multiphononrekombination	19
2.12	Quantum Confined Stark Effekt (QCSE)	20
2.13	Prinzipielle Schichtstruktur einer InGaN-basierten LED	21
2.14	Abnahme der Quantenausbeute im Verhältnis zur Diffusionslänge	24
3.1	Feld-Ausbreitungs-Tensor in x- und z-Richtung	30
3.2	Aufbau des Optischen Nahfeldmikroskops	32
3.3	Aufbau des Scannerteils mit Probenkühlung	32
3.4	Einfluss von Oberflächenladungen am Beispiel einer gerissenen ELOG-Probe (BS 595)	33
3.5	Untersuchung von Defekten und Änderung der Oberfläche	34
4.1	Spektrale Verschiebung bei offenem CCD-Shutter	36
4.2	Aufbau SNOM-Steuerung	37
4.3	Abstandregelung (Loop)	38
4.4	Aufbau eines Piezomotors	39
4.5	Cantileverannäherung beim AFM	40
4.6	Glasfaserannäherung beim SNOM	41
4.7	Prinzipskizze SNOM-Detektor	41
4.8	Prinzipskizze AFM-Detektor	42
4.9	Typisches Topographiebild des SNOMs vor der Controllermodifikation	43
4.10	Topographiebild des SNOMs nach der Controllermodifikation	43
4.11	Alter Einweg-Faserhalter	45
4.12	Elektronenmikroskopaufnahme des alten Faserhalters	45
4.13	Neuer Mehrweg-Faserhalter	47
4.14	Faser Montage	47
4.15	Frequenzgang mit montierter Faser	48

4.16	Frequenzgang mit montierter Faser, Faseroszillation gedämpft	49
4.17	Verwendbare Frequenzen des neuen Faserhalters	49
4.18	Nass-chemisches Ätzen von Glasfaserspitzen	50
4.19	Spitze geätzt mit der Turner-Methode	51
4.20	Spitze hergestellt mit Tube-Etching	51
4.21	Bedampfen von Glasfasern	52
4.22	Bedampfte Glasfaser mit trügerischem Loch in der Mitte	52
4.23	Aufdampfverhalten von Aluminium an einer stumpfen Faser	53
5.1	Scannen mit Cantilever und Faser mit Aluminiummantel	58
5.2	Größenverhältnisse beim Scannen mit ummantelter Glasfaser	58
5.3	Reproduzierbarkeit der Topographie von SNOM-Messungen	59
5.4	Einfluss des Lasers auf die Topographie	59
5.5	Scanbewegung	61
5.6	Prinzipbedingte Ungenauigkeit des SNOM-Controllers	62
5.7	Optische Bilder bei Scannen mit zu hoher Geschwindigkeit	63
5.8	Verhältnis zwischen Signal und Untergrund	64
5.9	Optische Intensitätsbilder vor und nach den Auswertungsschritten	66
5.10	Normierung mit der Maus	67
5.11	Verschiedene Filterungsstärken	68
5.12	Integration der Lorentzkurve	69
5.13	Alle Bildinformationen einer SNOM-Messung im Vergleich (Probe BS 429)	71
5.14	Integriertes und dynamisches Spektrum	72
6.1	AFM-Bilder typischer GaN-Oberflächen	73
6.2	Oberflächenbelegung an Luft	74
6.3	Kraft-Abstandskurven	74
6.4	GaN-Oberflächen mit Etch-Pits	76
6.5	Etch-Pits verschiedener Größe	76
6.6	Defektdichte von ELOG-Strukturen	77
6.7	Tieftemperatur GaN-Schicht (Probe BS 334)	78
6.8	GaN-MQW-Struktur mit V-Defekten	79
7.1	Aufbau der Apparatur zur vollautomatischen temperatur- und leistungsabhängigen Photolumineszenzmessung	83
7.2	Abhängigkeit zwischen Ladungsträgerdichte und Emissionswellenlänge	84
7.3	Temperatur- und leistungsabhängige Messung	85
7.4	Temperaturabhängige Photolumineszenzmessung, gefittet mit dem Ausdruck 7.3	86
7.5	Nicht konstante Quantenausbeute bei tiefen Temperaturen	87
7.6	Temperaturabhängige Photolumineszenz von Bulk-GaN	88
8.1	Optisches Intensitätsbild einer GaN-Struktur	89
8.2	Schichtstruktur und Bezeichnungen beim Standard-ELOG-Verfahren	90
8.3	Seitliche TEM-Aufnahme einer konventionellen ELOG-Struktur	91
8.4	Tieftemperatur SNOM-Messung an einer GaN-ELOG-Struktur	92
8.5	Raumtemperatur SNOM-Messung an einer GaN-ELOG-Struktur	93
8.6	Abschätzung des Auflösungsvermögens	94

8.7	Raumtemperatur SNOM-Messung an einer GaN-ELOG-Struktur mit großem Wingtilt	95
8.8	Eine weitere ELOG-Probe mit großem Wingtilt	95
8.9	PEC geätzte ELOG-Struktur mit großem Wingtilt	96
8.10	Querschnitt einer ELOG-Struktur mit geätztem Substrat	97
8.11	REM-Aufnahme einer ELOG-Struktur mit geätztem Substrat (Probe BS 477)	98
8.12	Raumtemperatur SNOM-Aufnahme einer ELOG-Struktur mit geätztem Substrat (Probe BS 383)	99
8.13	ELOG-Struktur mit stärkerer Wellenlängenverschiebung (Probe BS 517) . .	99
8.14	Dynamikspektrum einer eigenen ELOG-Struktur	100
8.15	PEC angeätzte ELOG-Struktur, gewachsen auf geätztem Substrat (Probe BS 419)	100
9.1	Wellenfunktionen eines InGaN Quantenfilms mit GaN Barrieren	104
9.2	Abhängigkeit der Emissionswellenlänge von InGaN-Komposition und Wellendicke	105
9.3	Bezifferung der Emissionsregionen und Farbcode	106
9.4	Raumtemperaturmessung an eigener ELOG-Struktur (BS 529)	106
9.5	Dynamikspektrum der Messung von Abbildung 9.3	107
9.6	Dynamikspektrum einer Tieftemperaturmessung	108
9.7	SNOM-Messung am entsprechenden GaN-Unterbau (BS 517)	108
9.8	AFM-Messung Probe BS 478	110
9.9	SNOM-Messung Probe BS 478 bei Raumtemperatur	111
9.10	Intensitätsquerschnitt einer Ringstruktur	111
9.12	Cross-section-TEM-Aufnahme der Probe BS 111	113
9.11	Elektrisches Feld in der V-Defekt Facette	113
9.13	Koordinatensysteme	114
9.14	Lage einer Verspannungsebene im Kristall	115
9.15	Scheinbare direkte Korrelation zwischen V-Defekten und Emissionswellenlänge, Raumtemperaturmessung (Probe BS 214)	120
9.16	Kurzwellige und langwellige Flanke der Emission aus Abbildung 9.15	121
9.17	Spektren einer Tieftemperaturmessung einer 2fach Quantenfilmprobe	122
9.18	Tieftemperaturmessung einer 2fach Quantenfilmprobe (Probe BS 404)	123
9.19	Probe mit „großen“ V-Defekten (BS 401)	123
9.20	Probe mit „großen“ V-Defekten bei tiefer Temperatur	124
10.1	Probenmorphologien	126
10.2	Quantenausbeute Probe BS268 mit 3 min TT-Schicht	127
10.3	Quantenausbeute Probe BS267 mit 6 min TT-Schicht	128
10.4	Quantenausbeute Probe BS269 mit 12 min TT-Schicht	128
10.5	Quantenausbeute Probe BS41 ohne TT-Schicht	129
10.6	Intensitäten und Spektren der Probe mit 3 min dicker Tieftemperaturschicht .	132
10.7	Intensitäten der Probe mit 6 min dicker Tieftemperaturschicht	133
10.8	Spektren der Probe mit 6 min dicker Tieftemperaturschicht	133
10.9	Spektren der Probe mit 12 min dicker Tieftemperaturschicht	133
10.10	Intensitäten der Probe mit 12 min dicker Tieftemperaturschicht	134
10.11	Schichtstruktur der simulierten Probe	136

10.12	Bandstruktur nach der Simulation	137
10.13	Bandstruktur mit Wellenfunktionen	137
10.14	Bandstruktur bei Facetten-Quantenfilmen mit Wellenfunktionen	139
10.15	Bandstruktur mit Wellenfunktionen bei hoher Anregungsleistung	140

Tabellenverzeichnis

2.1	Elektronische Eigenschaften von GaN	8
2.2	Kristalleigenschaften	10
2.3	Experimentell bestimmte Elastizitätsmodule von GaN in GPa	13
2.4	Piezoelektrische Konstanten nach Zoroddu et al.	15
2.5	Theor. berechnete piezoelektrische Moduli	15
8.1	Thermische Ausdehnungskoeffizienten von GaN und 6H-SiC	98
10.1	Fit-Ergebnisse zur Quantenausbeute	131
10.2	Simulationsparameter	136
10.3	Ergebnisse der Quantenfilmsimulation	138
10.4	Ergebnisse der Simulation der Facetten-Quantenfilme	138
10.5	Ergebnisse der Quantenfilmsimulation bei hoher Anregungsleistung	140
10.6	Ergebnisse der Simulation der Facetten-Quantenfilme, hohe Anregungsleistung	140

Kapitel 1

Blau, eine Farbe wie jede andere?

Blau macht glücklich! Mit diesem Werbespruch wurde vor kurzem die blaue Innenraumbeleuchtung der Fahrzeuge eines in Wolfsburg ansässigen Autoherstellers angepriesen. In der Tat war dies das erste mal, dass die 'blaue Leuchtdiode' in der Öffentlichkeit wirklich in Erscheinung trat. Vor noch nicht allzu langer Zeit machte die Verwendung blauer Leuchtdioden Industrie und Verbraucher eher unglücklich, die Verbraucher wegen des hohen Preises und die Industrie wegen zu geringer Lichtausbeuten. Die damals erhältlichen blauen, SiC-basierten LEDs wiesen nur einen Bruchteil der Effizienz der roten bzw. grünen und gelben LEDs auf. Man behalf sich bei der Herstellung von Vollfarb-Displays durch die Verwendung mehrerer blauer LEDs für einen einzigen Pixel eines LED-Displays.

Nachdem bereits 1969 erste Gallium-Nitrid-Strukturen epitaktisch auf Saphir-Substrat abgeschieden wurden [1] und 1971 sogar Elektrolumineszenz realisiert wurde [2], geriet das Materialsystem wegen schlechter kristalliner Qualität zunächst in Vergessenheit. Viele Jahre später wurde von Amano et al. [3] die erste GaN-LED mit einem p-n-Übergang realisiert. Der große Durchbruch kam allerdings erst zwei Jahre später nach der Entwicklung eines neuen Reaktors [4, 5] unter Leitung von Shuji Nakamura bei der japanischen Firma Nichia. Bald darauf konnte mit diesem System ebenfalls p-Leitung demonstriert werden [6]. Die Entwicklung einer *in situ*-Kontrolle des Wachstumsprozesses [7] führte zu rasanten Fortschritten im GaN Wachstum, die sich in einer Flut von Veröffentlichungen äußerte [8, 9, 10, 11, 12, 13]. Im Jahre 1994 konnte eine blau emittierende „High brightness“ LED demonstriert werden, wodurch die Firma Nichia weltweite Bekanntheit erlangte.

Mittlerweile reicht der von InGaN-basierten LEDs abgedeckte spektrale Bereich von Gelb bis hinunter ins langwellige UV [14, 15]. Seit 1996 gibt es auch InGaN basierte Halbleiterlaser [16, 17, 18]. Die ersten auf diesem Gebiet waren abermals die Forscher unter Führung von Shuji Nakamura. Blaue Laser erlauben z.B. höhere Datendichten beim Beschreiben von optischen Datenträgern.

Durch Aufbringen eines gelb emittierenden Fluoreszenzkonverters auf eine blaue LED lassen sich auch weiße LEDs herstellen [19, 20]. Bedenkt man, dass in naher Zukunft die Effizienz derartiger Leuchtdioden ähnlich gut wie die von herkömmlichen Leuchtstoffröhren sein wird, eröffnet sich auf einmal ein gewaltiger Markt für die Hersteller derartiger Halbleiter. Eine LED weist ein Vielfaches der Lebensdauer einer Glühlampe oder auch Leuchtstoffröhre auf und auch durch häufiges Ein- und Ausschalten wird die Lebensdauer einer LED nicht wie bei anderen Lichtquellen verkürzt.

Dazu kommt noch, dass man Leuchtdioden auch rein mechanisch als relativ unverwundlich ansehen kann. Bei derart vielen Vorteilen ist es nur verständlich, dass sich die traditionellen

Leuchtmittelhersteller ebenfalls für derartige Halbleiter interessieren. Durch die Konvertierbarkeit in weißes Licht ist die blaue LED eben nicht nur eine von vielen Farben, sondern ist Grundlage für eine neue Art der Beleuchtung überhaupt.

Trotz der bereits 10jährigen kommerziellen Nutzung dieses Materialsystems ist es für alle Eingeweihten jedoch immer noch ziemlich erstaunlich, warum InGaN-basierten Leuchtdioden überhaupt funktionieren. Alle diese Bauteile weisen bedingt durch ihre Herstellung eine sehr hohe Dichte von Kristalldefekten im Bereich von 10^8 bis 10^{10} cm^{-2} auf [21]. LEDs anderer Materialsysteme wie z.B. GaAs weisen Defektdichten im Bereich unter 10^4 cm^{-2} auf [22, 23] und würden bei einer Defektdichte von 10^8 cm^{-2} gar nicht mehr leuchten. Allgemein bekannt ist nur, dass es ohne Verwendung 'Defektdichte reduzierender Tricks', wie z.B. dem sogenannten „Epitaxial Lateral Overgrowth“ (ELOG) Verfahren, normalerweise nicht möglich ist, reine GaN-LEDs bei Raumtemperatur zum Leuchten zu bringen; die Unempfindlichkeit gegenüber den Defekten ist also auf irgendeine Weise mit dem Einbau von Indium verknüpft.

Wenden wir uns zunächst kurz dem Aufbau einer LED zu: Das Licht wird erzeugt in einer oder mehreren dünnen Schichten, genannt *Quantenfilme*. Diese Schichten werden eingeschlossen von weiteren Schichten, den sogenannten *Barrieren*. Die Quantenfilme bestehen aus einem Halbleitermaterial kleinerer Bandlücke, in unserem Fall InGaN, und die Barrieren aus Material größerer Bandlücke, in unserem Fall GaN. Dadurch werden Elektronen und Löcher im Quantenfilm eingefangen und können dort effizient strahlend rekombinieren. Die Wellenlänge des emittierten Lichts der LED wird allein durch die Bandlücke des Quantenfilms bestimmt. Jede Art von Störung des Quantenfilms ermöglicht normalerweise eine nichtstrahlende Rekombination, deren Wahrscheinlichkeit wesentlich höher liegt als die der strahlenden Rekombination. Somit führt jede Störung des Quantenfilms zu einer geringeren Lichtausbeute der LED. In InGaN-basierten LEDs ist jedoch der Einfluss der Defekte, wie bereits erwähnt, wesentlich schwächer; man kann fast sagen, dass Defekte keinen Einfluss auf die Lichtausbeute haben. InGaN LEDs weisen jedoch noch weitere Besonderheiten auf, nämlich einen grossen Unterschied zwischen Wellenlängen maximaler Absorption und Emission (*Stokes-Shift*) [24, 25], eine intensitäts- und energieabhängige Abklingzeit der Emission [26], eine breite Emissionslinie [24, 27] und einen großen Wellenlängenunterschied zwischen den Spektren von spontaner und stimulierter Emission [28]. Desweiteren nimmt die Abklingzeit der Emission bei einer Verbreiterung der Quantenfilme stark zu und mit zunehmender Abklingzeit tritt eine Rotverschiebung der Emission auf [26, 29]. Alle diese Effekte können mehr oder weniger mit dem Auftreten von Lokalisation durch Potentialfluktuationen [24] bzw. einer Phasenseparation während des Wachstums [30] erklärt werden. Ein derartiges Phänomen würde auch die Inaktivität der Defekte erklären, da bei starken Potentialschwankungen die Beweglichkeit der Ladungsträger stark herabgesetzt wird und nur ein geringer Teil der Ladungsträger die Defekte erreichen kann. Die Existenz einer Mischungslücke des InGaN wurde bereits 1975 von Osamura *et al.* [31] beobachtet und später auch theoretisch bestätigt [32].

Nitride haben jedoch eine weitere interessante Eigenschaft: Sie kristallisieren in der *Wurtzit*-Struktur, deren verminderte Symmetrie in Verbindung mit der stark polaren Bindung zwischen Gallium und Stickstoffatomen einen pyroelektrischen Effekt in c-Richtung ([0001]-Richtung) zur Folge hat. Die sich aus den unterschiedlichen Gitterkonstanten von InGaN und GaN ergebenden Verspannungen verursachen piezoelektrische Felder in der Größenordnung MV / cm [33]. Mit der Zeit wurde erkannt, dass allein diese Tatsache die oben genannten Beobachtungen mit Ausnahme der Defektinaktivität erklären konnten [34, 29, 35]. Die extrem langen strahlenden Lebensdauern bei dickeren Quantenfilmen lassen sich durch dieses Modell besser erklären. Weitere Zweifel am Lokalisationsmodell wirft eine genauere thermodynamische Betrachtung

auf, die ein Verschwinden der Mischungslücke bei Berücksichtigung der in den Quantenfilmen herrschenden Verspannung [36] voraussagt.

Es ist also naheliegend, die Ursache für die Defektinaktivität nicht in der Lokalisation von Ladungsträgern zu suchen, sondern sich nach anderen Erklärungen umzusehen.

Hierin liegt die Motivation dieser Arbeit, und als Belohnung winken sogleich zwei Verwendungsmöglichkeiten:

- Eine Kenntnis des Effektes könnte durch gezieltes Einsetzen die Effizienz derartiger Lichtemitter weiter verstärken, ohne auf defektreduzierende Maßnahmen zurückgreifen zu müssen.
- Eine Übertragung auf andere Materialkompositionen bzw. Systeme könnte diese Systeme ebenfalls unempfindlich Defekten gegenüber machen.

Als naheliegende Möglichkeit ist, sich mit hoher lateraler Auflösung anzuschauen, wie die Lumineszenz in der Umgebung von Defekten aussieht. In dieser Arbeit wird dazu eines der wenigen Werkzeuge eingesetzt, mit denen das überhaupt möglich ist: Das optische Nahfeldmikroskop (SNOM).

Der Inhalt dieser Arbeit ist zweigeteilt: Der erste Teil beschreibt die Umrüstung eines kommerziellen optischen Nahfeldmikroskops in ein UV taugliches und für Messungen bei tiefen Temperaturen geeignetes Nahfeldspektroskop. Dies umfasst sowohl Erweiterungen an der Hardware als auch die Entwicklung und Untersuchung der notwendigen Auswertungsmethoden. Im zweiten Teil wird das Mikroskop für Messungen an GaN basierten Strukturen verwendet und die Ergebnisse mit weiteren Photolumineszenzmessungen und theoretischen Betrachtungen verglichen.

Kapitel 2

Grundlagen von Gruppe III Nitriden

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die zum Verständnis dieser Arbeit notwendigen Grundlagen von GaN und seinen Kompositionen. Es wird die Kristallstruktur dieses Materialsystems beschrieben sowie kurz auf die Herstellung, die damit verbundenen Probleme und weitere Besonderheiten eingegangen.

2.1 Warum Gallium-Nitrid?

Abbildung 2.1 zeigt die sogenannte Karte der III/V-Halbleiter. Hier sind die jeweiligen Bindungspartner ihren jeweiligen Bandlücken bzw. ihren Gitterkonstanten zugeordnet. Der farbige Bereich kennzeichnet den Bereich sichtbaren Lichts von etwa 1,6 bis 3 eV. Die Verbindungslinien geben die durch Kombination zweier Halbleiter erreichbare Bandlückenenergie an. Da

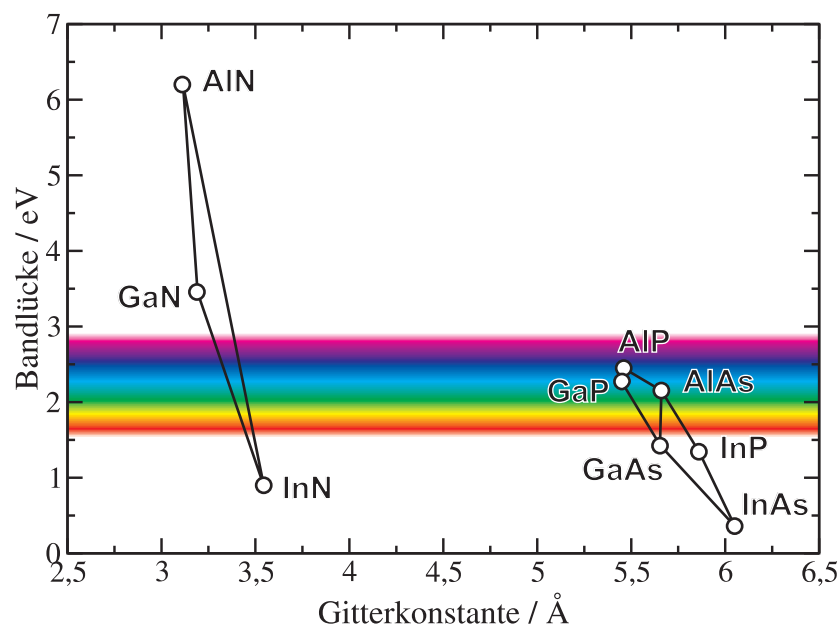


Abbildung 2.1: Karte der III/V-Halbleiter

beim Kristallwachstum nur Materialien mit ähnlichen Gitterkonstanten und ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten kombiniert werden können, zerfallen die III/V-Halbleiter in

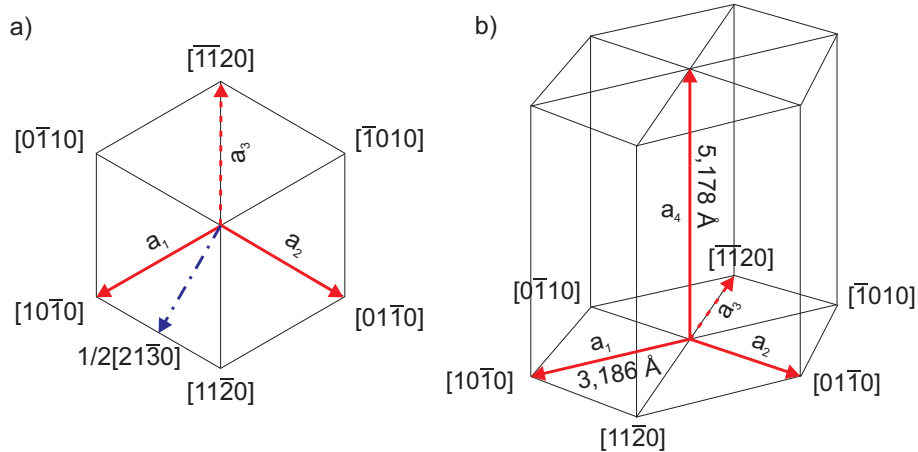


Abbildung 2.2: Definition der Kristallrichtungen, a) Grundfläche, b) primitive Zelle; die Länge des blaugestrichelten Pfeils in a) beträgt $a_1 \cdot \cos 30^\circ = a_1 \cdot \frac{1}{2}\sqrt{3}$

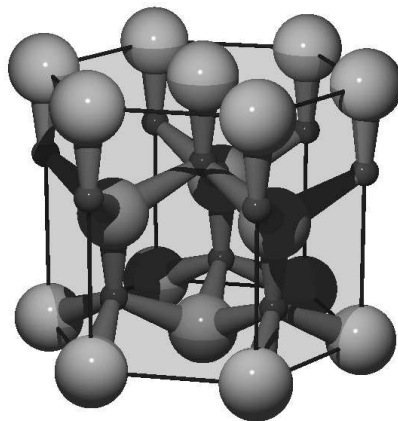


Abbildung 2.3: Einheitszelle eines GaN-Kristalls, die großen Kugeln stellen die Stickstoffatome dar

drei Gruppen, nämlich die Arsenide-Phosphide, die Nitride sowie die infrarot emittierenden Antimonide (auf der Karte nicht gezeigt). Während die erste Gruppe für den Bereich Grün bis Infrarot verwendet werden kann, lässt sich nur mit den Nitriden eine LED realisieren, die im blauen bzw. UV-Bereich emittiert. Lange wurde davon ausgegangen, dass reines InN eine Bandlücke von etwa 1,9 eV [37] besitzt; eine Absorptionskante um 1,0 eV wurde zwar gemessen aber für tiefe Störstellenabsorption gehalten [38]. Kürzlich sind jedoch einige Veröffentlichungen erschienen, die von einer viel kleineren Bandlücke bei ca. 0,9 eV berichten [39, 40, 41]. Grund für die Diskrepanzen sind große Schwierigkeiten bei der Herstellung von reinem InN, wodurch erst neuerdings Proben besserer Qualität hergestellt werden konnten.

Auf Abbildung 2.1 sieht es nun so aus, als könne man mit den Nitriden problemlos das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichts abdecken. Leider scheitert jedoch die Herstellung von InGaN-Schichten hoher Qualität bei Indiumkonzentrationen über etwa 20%. Auf diesen Effekt wird später noch in Kapitel 9 eingegangen.

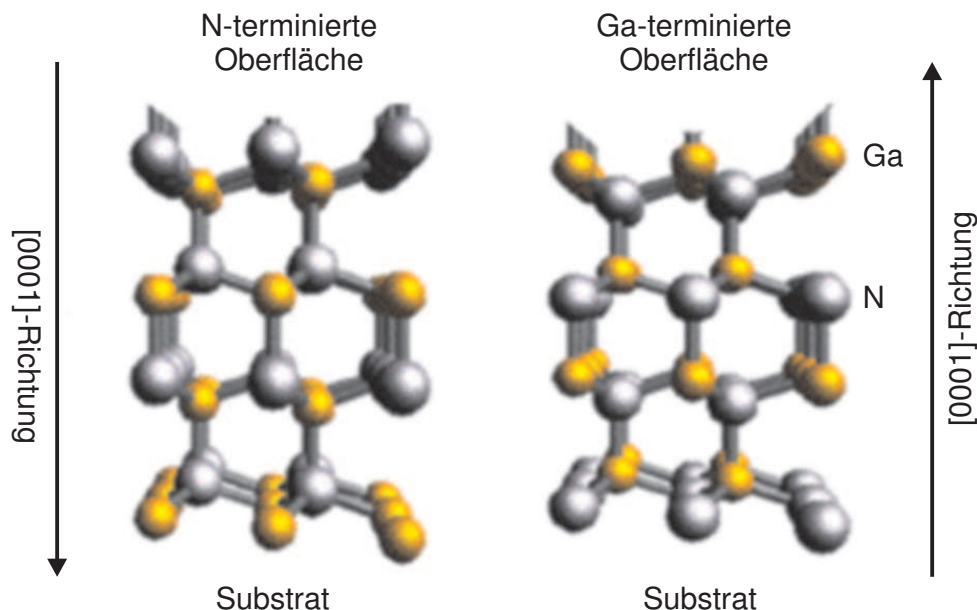


Abbildung 2.4: Kristallanordnung bei verschiedenen Terminierungen der Oberfläche

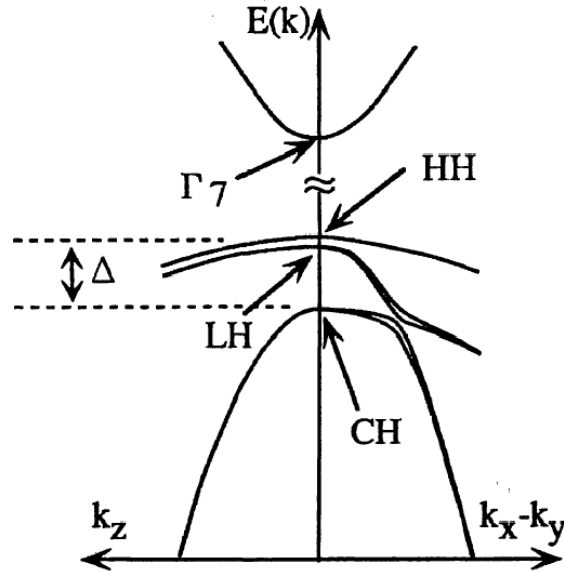
2.2 Grundlegende Eigenschaften

Nitride kristallisieren entweder in kubischer (Zinkblende) oder hexagonaler (Wurtzit) Struktur. Die kubische Struktur ist metastabil und nur schwierig und in schlechter Qualität herstellbar. Wir werden uns insofern ausschliesslich mit GaN-Material beschäftigen, das in der Wurtzit-Modifikation vorliegt. Abbildung 2.2 zeigt die Einheitszelle von Gallium-Nitrid sowie die Definition der einzelnen Kristallrichtungen. Per Konvention werden für die Notation der Kristallrichtungen in hexagonalen Kristallen 4 Indizes $[ijkl]$ verwendet, wobei immer $k = -(i + j)$ gilt. In derartigen Gittern stehen die durch 4 Millersche Indizes bezeichneten Kristallebenen im übrigen nicht senkrecht auf Gittervektoren mit den selben Indizes, da die Basisvektoren kein rechtwinkliges Koordinatensystem bilden. Zur Angabe von Kristallrichtungen existieren mehrere Notationen. In dieser Arbeit haben die Basisvektoren a_1 und a_2 einen Winkel von 120° zueinander und zu a_3 (auch c -Richtung genannt) einen Winkel von 90° (siehe Abbildung 2.2). In Veröffentlichungen findet man im Gegensatz dazu auch Notationen, bei denen die Basisvektoren a_1 und a_2 im Winkel von 60° zueinander stehen (siehe z.B. [42]).

Die Wachstumsrichtung der GaN-Kristalle ist normalerweise und auch in unserem Fall die $[0001]$ -Richtung. Abbildung 2.4 zeigt die Anordnung des GaN-Kristallgitters beim Wachstum. Die Wurtzit-Struktur zeichnet sich dadurch aus, dass jeweils die Atome der übernächsten Wachstumsschicht wieder an der gleichen Stelle sitzen (A-B Folge)¹. Dabei hat sich gezeigt, dass per MOVPE² hergestellte Strukturen immer Ga-terminiert sind [43]. Die Stickstoff-Atome im GaN haben eine sehr viel größere Elektronegativität als die Gallium-Atome. Dadurch vergrößert sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in der Nähe der Stickstoffatome, die Bindungen werden stark polar. Die begrenzte Symmetrie der Kristallstruktur hat zur Folge, dass der Kristall in $[0001]$ -Richtung eine *spontane Polarisation* besitzt, d.h. die Flächen eines Kristalls senkrecht zur $[0001]$ -Richtung weisen eine Ladungsdifferenz auf, die durch angelagerte Fremdatome (eigentlich Fremdionen) neutralisiert ist. Die Ladungsdifferenz ist abhängig

¹Die kubische Zinkblendestruktur entsteht lediglich durch eine andere Stapelfolge (A-B-C) der Atomlagen.

²Metal organic vapour phase epitaxy, siehe Abschnitt 2.3

Abbildung 2.5: Bandverlaufsschema am Γ -Punkt eines GaN-Kristalls

Parameter	Wert
Bandlücke E_g @ 0 K	3.50 eV
Bandlücke E_g @ 300 K	3.44 eV
opt. Bandlücke @ 300 K	3.39 eV
Spin-Orbit-Split-Energie @ 300 K	8 meV
Kristallfeld Split-Energie Δ @ 300 K	40 meV

Tabelle 2.1: Elektronische Eigenschaften von GaN, berechnete Werte aus [44]; die optische Bandlücke entspricht der elektronischen Bandlücke vermindert um die Exzitonen-Bindungsenergie (A-Exziton, ca. 30 meV).

von Bindungslängen und damit von mechanischer Verzerrung bzw. Temperaturänderung. Diese Effekte nennt man Pyroelektrizität bzw. Piezoelektrizität (siehe dazu mehr in Abschnitt 2.5.2 auf Seite 14).

Kommen wir zur Bandstruktur von GaN. Abbildung 2.5 zeigt den schematischen Bandverlauf am Γ -Punkt. Da GaN, wie es sich für optische Emitter gehört, ein direkter Halbleiter ist, befindet sich dort der kleinste energetische Abstand zwischen Leitungs- und Valenzbändern. Es fällt sofort auf, dass die Bandverläufe mehr oder weniger von der Raumrichtung abhängen, was auch schon die niedrigere Symmetrie der Wurtzitstruktur vermuten lässt. Eingezeichnet sind das spin-orbit-abgespaltene Leichtlochband (LH), das Kristallfeld abgespaltene Split-Off-Band (CH), Schwerlochband (HH) und Valenzband. Ein charakteristisches Merkmal der GaN-basierten Halbleiter sind ebenfalls die großen effektiven Elektronen- und Löchermassen. Diese sind beispielsweise etwa einen Faktor 3-4 größer als bei GaAs.

Eine Zusammenstellung berechneter elektronischer Eigenschaften zeigt Tabelle 2.1. Experimentelle Messungen der effektiven Elektronenmasse liefern relativ exakte Werte von etwa 0.2 Elektronenmassen [45]. Die Messungen der effektiven Löchermasse in GaN gestaltet sich aufgrund ihrer Größe als sehr schwierig. Am besten stimmen Werte um 2.0 Elektronenmassen mit den experimentellen Erfahrungen überein [46, 47].

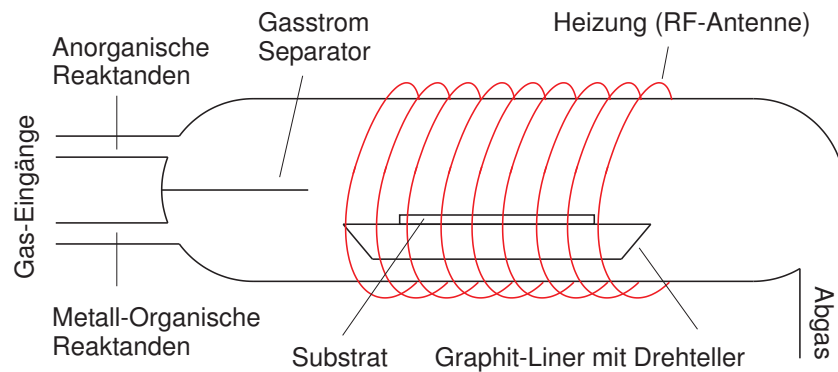


Abbildung 2.6: Prinzipskizze eines MOVPE-Reaktors

2.3 Herstellung von Gruppe III Nitriden mittels MOVPE

Da die Herstellung makroskopischer GaN-Kristalle bisher nicht kostengünstig möglich ist, muss die Abscheidung von GaN-Strukturen auf anderen Substratmaterialien erfolgen (genannt *Fremdsurface*). Gebräuchlich sind Wafer aus SiC oder Saphir³. Kristallines GaN kann mit verschiedenen Systemen abgeschieden werden. Die gebräuchlichsten Methoden sind Molekularstrahlepitaxie (MBE), Hydrid-Gasphasen-Epitaxie (HVPE) und metall-organische Gasphasen-Epitaxie (MOVPE). Die MBE ist ein Ultrahochvakuumssystem, bei dem flüssiges Gallium verdampft und mit atomarem Stickstoff bzw. Ammoniak zu GaN reagiert. Die MBE hat jedoch den Nachteil, dass die *Nukleation*, d.h. das Anwachsen von GaN auf dem Fremdsurface, nur schlecht funktioniert. Deshalb werden beim MBE-Wachstum meistens Substrate verwendet, auf denen sich schon eine mit MOVPE hergestellte GaN-Schicht befindet.

Bei der HVPE erfolgt die Abscheidung bei hohen Temperaturen bei etwa 1100°C und Drücken größer oder gleich dem Atmosphärendruck. Die Quellgase sind Ammoniak und GaCl. Letzteres wird durch HCl-Gas gewonnen, das über geschmolzenes Gallium strömt. Mit diesem Verfahren lassen sich sehr hohe Wachstumsraten erzielen, die Materialqualität ist jedoch etwas weniger gut als bei MOVPE-Wachstum, ebenso lassen sich nicht die für den Bau von elektronischen Komponenten notwendigen genau definierten Folgen dünner Schichten herstellen. HVPE-Anlagen dienen darum üblicherweise zur Herstellung von quasi GaN-Substraten, auf denen dann die eigentlichen Strukturen mit einem der anderen Verfahren abgeschieden werden.

MOVPE bedeutet Metal Organic Vapour Phase Epitaxie (Metallorganische Gasphasen-Epitaxie). Dieses ist das meistverwendete Verfahren zur Herstellung von GaN-Bauelementen. Das Schichtwachstum erfolgt hier ebenfalls bei Temperaturen von bis zu 1100°C und üblicherweise bei etwas erniedrigtem Druck von um die 100 mbar. Abbildung 2.6 zeigt die Prinzipskizze eines MOVPE-Reaktors. Die Kernfunktion besteht darin, einen laminaren Gasstrom aus den Reaktanden über dem Substrat zu erzeugen, die über dem geheizten Graphit-Liner auf der Waferoberfläche zu GaN reagieren und sich möglichst gitterangepasst auf dem Substrat abscheiden. Da nur sehr geringe Konzentrationen der Reaktanden benötigt werden, besteht der größte Teil des Gasstroms aus hochreinem Wasserstoff bzw. Stickstoff. Um eine frühzeitige Reaktion zu verhindern, werden die Reaktanden getrennt zum Reaktor hingeführt und bis kurz vor dem Graphit-Liner durch den Gasstrom-Separator voneinander getrennt gehalten. Aus-

³Wir bezeichnen hier transparentes, nicht farbiges Al₂O₃ als Saphir. Dies steht im Gegensatz zur im Volksmund bekannteren Konvention, in der ein durch Verunreinigungen *blau* gefärbter Al₂O₃-Kristall als *Saphir* und ein transparenter, *nicht farbig*er Al₂O₃-Kristall als *Korund* bezeichnet wird.

Kristalleigenschaften		GaN	AlN	InN	α -Al ₂ O ₃	6H-SiC
Gitter- parameter / Å						
	<i>a</i>	3.186	3.1114	3.5446	4.756	3.081
	<i>c</i>	5.178	4.9792	5.7034	12.991	15.092
Thermische						
Ausdehnung / 10^{-6} K^{-1}	<i>a</i>	5.59	4.2	5.7	7.5	4.2
	<i>c</i>	3.17	5.3	3.7	8.5	4.68

Tabelle 2.2: Eigenschaften der hier betrachteten Kristalle aus [48]

gangsstoffe für die Herstellung von reinem GaN sind *Ammoniak* auf der anorganischen Seite und *Trimethylgallium* auf der organischen. Für die Bauteilherstellung sind auch noch andere Ausgangsstoffe erforderlich: Zur Dotierung werden *Silan* (SiH₄, n-Dotierung) und *Bicyclopentadienylmagnesium* (Cp₂Mg, p-Dotierung) verwendet. Zur Vergrößerung der Bandlücke als auch zur Verbesserung der Nukleation auf SiC kann *Trimethylaluminium* zugegeben werden. Zur Verkleinerung der Bandlücke sowie aus dem schon in der Einleitung erwähnten Grund der *Deaktivierung von Defekten* wird *Trimethylindium* zugegeben.

2.4 Defekte

Wie schon eingangs erwähnt existieren keine makroskopischen GaN-Kristalle, aus denen Substrate für die Epitaxie hergestellt werden könnten. Üblicherweise werden Substrate wie Saphir (Al₂O₃) oder Siliziumcarbid (SiC) verwendet. Tabelle 2.2 zeigt die Gitterkonstanten und thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Nitriden sowie der Substrate Saphir und SiC. Es fällt sofort ein großer Unterschied in der lateralen Gitterkonstanten *a* zwischen GaN und Saphir auf (49% bzgl. GaN). Ein weit kleinerer Unterschied besteht zwischen SiC und dem gewöhnlich zur Nukleation auf SiC verwendeten AlN (etwa 0,9%). Die Verzerrungen, die ein GaN-Kristall normalerweise aushält, liegen grob gesprochen bei Schichtdicken um die 1 μm bei einem halben Prozent. Je dünner die Schicht, desto größer ist die mögliche Verzerrung, bei der noch keine Risse auftreten. Ein Wachstum auf Saphir funktioniert überhaupt nur deshalb, weil sich die GaN-Kristalle um 30° verdreht auf dem Saphir-Substrat orientieren und damit die Fehlanpassung reduzieren. Nichtsdestotrotz bleibt beim Saphir eine hohe Fehlanpassung übrig, die sich in der Bildung von hohen Versetzungsdichten äußert. Ein weiteres Problem beim Saphir ist der zum GaN stark unterschiedliche Ausdehnungskoeffizient. Da das Wachstum von GaN bei ca 1100°C geschieht, werden beim Abkühlen starke Verspannungen induziert. Bei zu dicken Schichten äußert sich dies ohne entsprechende Gegenmaßnahmen in Rissbildung. Auf Saphir gewachsene GaN-Schichten werden beim Abkühlen kompressiv verspannt.

Die lateralen Gitterkonstanten von SiC und AlN unterscheiden sich nur sehr wenig, ebenso die thermischen Ausdehnungskoeffizienten, so dass ein Wachstum mit besserer Qualität als beim GaN auf Saphir möglich scheint. Die Probleme ergeben sich hier durch die stark unterschiedlichen *c*-Gitterkonstanten. Auf SiC gewachsene GaN-Schichten werden im Gegensatz zum Saphir tensil verspannt. Die Substrate weisen an ihrer Oberfläche atomare Stufen auf, die dadurch beim Wachstum Ausgangspunkt für Versetzungen werden. Abbildung 2.7 zeigt ein TEM-Schnittbild einer blauen GaN-LED mit hoher Quantenausbeute. Als Substrat wurde Saphir verwendet. Deutlich sichtbar sind hier die Auswirkungen der schlechten Gitteranpas-

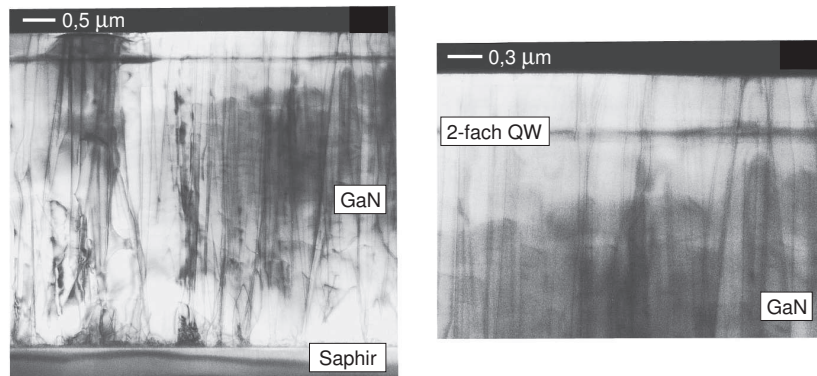


Abbildung 2.7: TEM-Cross-Section-Bilder einer blauen LED mit guter Quantenausbeute, aus [21]

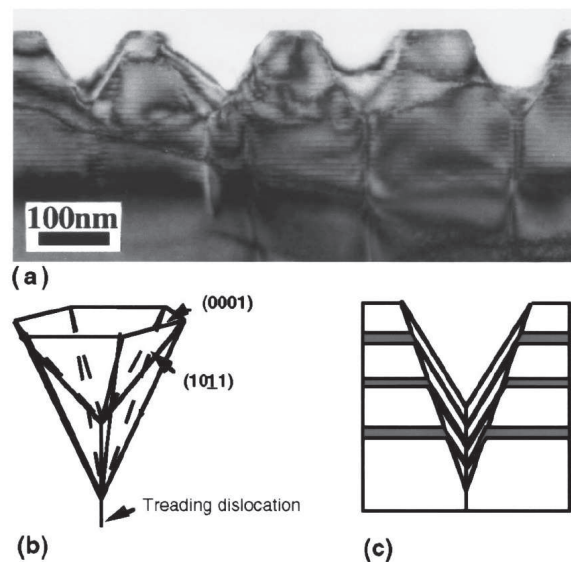


Abbildung 2.8: a) cross-section-TEM-Aufnahme einer Multi-Quantumwell-Probe mit V-Defekten, b) die Bezeichnung der Kristallebenen an den Randflächen des V-Defekts und c) die Verkippung der Quantumwells in Folge der geänderten Wachstumsrichtung innerhalb des V-Defekts (aus [49])

sung: Auf dem Substrat entsteht eine dünne Schicht sehr schlechter kristalliner Qualität. Bei zunehmender Schichtdicke verbessert sich die kristalline Struktur jedoch relativ schnell, und es bleiben nahezu parallel zur Wachstumsrichtung verlaufende sogenannte *Threading Dislocations* übrig, im TEM-Bild erkennbar als vertikal verlaufende dunkle Linien. Die Versetzungsdichte kann dann durch weiteres Wachstum nicht mehr verringert werden. Die erreichbaren Versetzungsdichten liegen bei etwa 10^8 bis 10^{10} cm^{-2} . Auf SiC gewachsene Strukturen weisen trotz der besseren Gitteranpassung eine ähnlich hohe, wenn nicht sogar höhere Defektdichte auf. SiC besitzt jedoch den Vorteil, dass es einerseits durch Dotierung leitfähig gemacht werden kann, so dass Bauelemente von beiden Seiten bequem kontaktiert werden können. Andererseits besitzt es eine hohe thermische Leitfähigkeit, was eine höhere thermische Belastung der Bauelemente ermöglicht. Aufgrund eines großen Preisunterschieds (ca. Faktor 10) zwischen SiC und Saphir wird bei kommerziellen Produkten normalerweise Saphir als Substratmaterial verwendet.

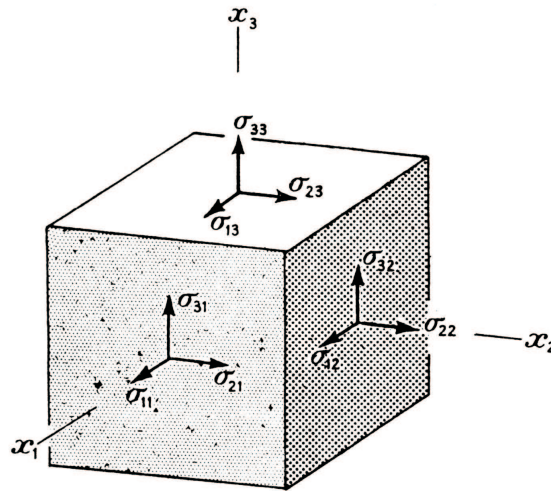


Abbildung 2.9: Veranschaulichung der Komponenten des Spannungstensors anhand der Verspannungen auf den Flächen eines Quaders

2.4.1 V-Defekte

Eine weitere Eigentümlichkeit von InGaN-basierten Lichtemittern ist die Entstehung sogenannter V-Defekte (siehe Abb. 2.8). Hierbei bildet sich, ausgehend von einer Versetzungslinie, im Bereich der Quantenfilme ein V-förmiger Defekt aus, dadurch dass das Wachstum in $[10\bar{1}1]$ -Richtung verlangsamt ist. Die Millerschen Indizes sagen aus, dass die Ebene durch die Punkte $[10\bar{1}0]$ und $[0001]$ läuft, sowie parallel ist zum Gittervektor a_2 (siehe Abbildung 2.2 auf Seite 6); diese Ebene steht also nicht senkrecht auf dem $[10\bar{1}1]$ -Vektor. Der Verkippungswinkel dieser Ebene bezüglich der Oberfläche beträgt unter Verwendung der Gitterkonstanten aus Tabelle 2.2 bei reinem GaN $61,9^\circ$. Oberhalb der aktiven Zone wachsen diese Defekte zumindest teilweise wieder zusammen, so dass sie nicht zwangsläufig an der Oberfläche der Struktur erkennbar sind.

Von einem wesentlichen Einfluss der V-Defekte auf die Lumineszenz wird in der Literatur bisher nicht ausgegangen [50].

2.5 Verspannungen und Polarisation

Dieser Abschnitt gibt einen kurzen Überblick, wie der Kristall auf äußere und innere Kräfte reagiert, und wie man die dabei auftretenden piezoelektrischen Felder berechnet.

2.5.1 Beschreibung der Elastizität eines GaN-Kristalls

Die Verformung eines Kristallgitters in Abhängigkeit von einer von außen angelegten Kraft wird in linearer Näherung beschrieben durch das *Hookesche Gesetz*:

$$\begin{aligned} \epsilon &= s \sigma \\ \text{bzw.} \quad \sigma &= c \epsilon \quad \text{mit} \quad s = c^{-1} \end{aligned} \quad (2.1)$$

ϵ stellt hierbei die Verformung des Kristalls dar und ist als relative Größe einheitenlos. σ ist

Referenz	c_{11}	c_{33}	c_{44}	c_{12}	c_{13}
Polian et al. [52]	390	398	105	145	106
Schwarz et al. [53]	377	209	81.4	160	114

Tabelle 2.3: Experimentell bestimmte Elastizitätsmodule von GaN in GPa

die Verspannung des Kristalls und wird normalerweise in der Einheit GPa angegeben. Man bezeichnet s als *Elastizitätskoeffizienten* und dessen Inverse c als *Elastizitätsmodul*. Interessant hierbei ist, dass ϵ und σ Tensoren sind, so dass nicht nur lineare Dehnungen und Verspannungen ausgedrückt werden können, sondern auch Scherverformungen und Scherspannungen sowie Rotationsmomente bzw. Rotationen. Die Bedeutung der einzelnen Komponenten des Verspannungstensors zeigt Abbildung 2.9. Für eine allgemeine Beziehung zwischen Dehnung und Verspannung müssen Elastizitätsmodul bzw. Elastizitätskoeffizient als Tensoren 4. Ordnung angegeben werden, beide bestehend aus jeweils 81 Koeffizienten.

Ein rein antisymmetrischer Tensor ϵ beschreibt eine reine Kristallrotation. Da derartige Operationen uninteressant sind, kann man sich auf den symmetrischen Anteil von ϵ und σ beschränken. Das führt dazu, dass man die Elemente von ϵ und σ folgendermaßen umnummerieren kann (siehe [51]):

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_4 \\ \sigma_5 & \sigma_4 & \sigma_3 \end{pmatrix}, \quad (2.2)$$

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} \epsilon_1 & \frac{1}{2}\epsilon_6 & \frac{1}{2}\epsilon_5 \\ \frac{1}{2}\epsilon_6 & \epsilon_2 & \frac{1}{2}\epsilon_4 \\ \frac{1}{2}\epsilon_5 & \frac{1}{2}\epsilon_4 & \epsilon_3 \end{pmatrix}$$

und gleiches auch für ϵ . Die Anzahl der unabhängigen Koeffizienten in s und c reduziert sich damit ebenfalls auf 36. Das Hookesche Gesetz lässt sich damit auf folgende Weise schreiben:

$$\begin{aligned} \epsilon_i &= s_{ij} \sigma_j \\ \text{bzw.} \quad \sigma_i &= c_{ij} \epsilon_j \quad \text{mit } i, j = 1, 2, \dots, 6 \end{aligned} \quad (2.3)$$

s und c sind nun nur noch Tensoren 2. Ordnung.

Zum Glück besitzen Kristalle eine gewisse Symmetrie, die die Anzahl der unabhängigen Parameter drastisch reduzieren (siehe dazu wieder [51]). Bei einem Kristall mit Wurtzit-Struktur bleiben nur noch folgende Materialparameter übrig:

$$c = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

Die Tabelle 2.3 zeigt experimentell bestimmte Elastizitätskonstanten von GaN. Mittels 2.3 können wir nun die Antwort eines GaN-Kristalls auf eine äußere Kraft berechnen.

Eine einfache Frage ist nun noch, wie ändert sich der Gitterabstand in $[0001]$ (z)-Richtung, wenn man das Kristall in x-y-Ebene, d.h. in der Ebene mit den Vektoren $[10\bar{1}0]$ und $[01\bar{1}0]$

verformt. Nach unserer Umnummerierung in Gleichung 2.2 wird die Verformung in x- und y-Richtung durch die Parameter ϵ_1 und ϵ_2 beschrieben, die Verformung in z-Richtung ϵ_3 . Alle anderen ϵ 's sind 0, da es sich dabei um Scherspannungen handelt. Mit $\epsilon_1 = \epsilon_2$ gilt:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_1 \\ \epsilon_3 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

$$= \begin{pmatrix} \epsilon_1 c_{11} + \epsilon_1 c_{12} + \epsilon_3 c_{13} \\ \epsilon_1 c_{11} + \epsilon_1 c_{12} + \epsilon_3 c_{13} \\ 2 \epsilon_1 c_{13} + \epsilon_3 c_{33} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Da wir nur in x-y-Richtung verspannen, ist $\sigma_3 = 0$, und wir erhalten:

$$\epsilon_3 = -\frac{2 \epsilon_1 c_{13}}{c_{33}} \quad (2.6)$$

Der Kristall zieht sich also in $[0001]$ -Richtung zusammen, wenn wir ihn in x-y-Richtung auseinanderziehen und umgekehrt. Dieses Verhalten ist nur abhängig vom Quotienten c_{13}/c_{33} , der größenordnungsmäßig zwischen 0,25 und 0,5 liegt. Die Änderung von ϵ_3 liegt somit in der gleichen Größenordnung wie die Änderung von ϵ_1 und ϵ_2 .

Für den Fall, dass wir nur die z-Richtung verformen und uns die Änderung in x-y-Richtung anschauen, erhalten wir:

$$\epsilon_1 = -\frac{\epsilon_3 c_{13}}{c_{11} + c_{12}} \quad (2.7)$$

In diesem Fall ist die Änderung von ϵ_1 wesentlich kleiner als die Änderung von ϵ_3 . Dies ist jedoch auch verständlich, da im ersten Fall der Kristall in zwei Dimensionen verformt wird und im letzteren Fall nur in einer.

Der relevante Fall ist jedoch der erste, da beim epitaktischen Wachstum von GaN der Kristall in der x-y-Richtung verspannt wird und wir die Verformung in $[0001]$ -Richtung benötigen, um das durch die Verformung induzierte piezoelektrische Feld zu berechnen.

2.5.2 Piezoelektrizität

Die Polarisierung eines piezoelektrischen Kristalls ist die Summe aus der sogenannten *spontanen Polarisation* und der *piezoelektrischen Polarisation* (Einheiten Cm^{-2}). Die spontane Polarisierung ist konstant und auch ohne Verspannung des Kristalls vorhanden.

Die piezoelektrische Polarisation (Einheit Cm^{-2}) hängt bei piezoelektrischen Kristallen (in linearer Näherung) folgendermaßen von der Verspannung σ ab:

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} \quad \text{mit } i, j, k = 1, 2, 3 \quad (2.8)$$

d nennt sich *piezoelektrisches Modul* und ist ein Tensor 3. Grades (Einheit pm/V). Wiederum durch die Tatsache, dass nur der symmetrische Anteil des Verspannungstensors σ zählt, lässt sich

Methode	e_{31}	e_{33}	e_{15}
LDA Näherung	-0.44	0.86	-
CGA Näherung	-0.34	0.67	-

Tabelle 2.4: Berechnete piezoelektrische Konstanten von GaN nach Zoroddu et al. [54] in Cm^{-2} ; die Abweichung zwischen den beiden Näherungsverfahren vermittelt einen Eindruck über die Genauigkeit

Methode	d_{13}	d_{33}	d_{15}
CGA Näherung	-1.4	2.7	1.8
LDA Näherung	-1.5	2.7	3.3
indirekt CGA	-1.2	2.4	2.4
indirekt LDA	-1.4	2.6	2.6

Tabelle 2.5: Piezoelektrische Moduli in pmV^{-1} nach Bernardini und Fiorentini [55], die indirekten Werte wurden aus dem e-Tensor hergeleitet

mit einem analog zu Abschnitt 2.5 unnummerierten σ die Gleichung folgendermaßen formulieren:

$$P_i = d_{ij} \sigma_j \quad \text{mit } i = 1, 2, 3; j = 1, 2, \dots, 6 \quad (2.9)$$

\mathbf{d} ist jetzt nur noch ein Tensor zweiter Ordnung mit 27 Elementen. Auch hier führt die Symmetrie des Kristalls zu einer weiteren Reduktion der von 0 verschiedenen Koeffizienten. Hexagonales GaN gehört zur Kristallklasse $6\ mm$ (Punktgruppe C_{6v} , siehe z.B. [56]⁴). Hier hat der Tensor folgende Form:

$$\mathbf{d} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

Mit $\sigma_i = c_{ij} \epsilon_j$ erhalten wir:

$$P_i = d_{ik} c_{kj} \epsilon_j = e_{ij} \epsilon_j \quad \text{mit } i = 1, 2, 3; j, k = 1, 2, \dots, 6 \quad (2.11)$$

\mathbf{e} heißt *piezoelektrische Konstante* und hat die gleiche Form wie \mathbf{d} :

$$\mathbf{e} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

Schauen wir uns nun einmal die piezoelektrische Polarisation bei einem beliebig in x , y und

⁴Kubisches GaN gehört zur Kristallklasse $43\ m$, Punktgruppe T_d

z-Richtung verformten GaN-Kristall (ohne Scher-Verformungen) an:

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

$$= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \epsilon_1 e_{31} + \epsilon_2 e_{31} + \epsilon_3 e_{33} \end{pmatrix}$$

Wie auch schon in Abschnitt 2.2 angedeutet, tritt in Abwesenheit von Scherspannungen nur in z-Richtung, d.h. [0001]-Richtung ein piezoelektrisches Feld auf. Laut Gleichung 2.7 ist die Verformung in der z-Richtung mit der Verformung in der x-y-Ebene verknüpft. Bei einer gleichmäßigen Verformung in x-y-Richtung von ϵ_1 erhalten wir als Feld in z-Richtung, für den Fall dass der Kristall in z-Richtung frei relaxieren kann:

$$\begin{aligned} P_3 &= 2 \epsilon_1 e_{31} - 2 \epsilon_1 \frac{c_{13}}{c_{33}} e_{33} \\ &= 2 \epsilon_1 \left(e_{31} - \frac{c_{13}}{c_{33}} e_{33} \right) \end{aligned} \quad (2.14)$$

In der Schreibweise mit dem piezoelektrischen Modul ergibt sich folgender Ausdruck:

$$P_3 = \frac{2 \epsilon_1 d_{13} ((c_{11} + c_{12}) c_{33} - 2 c_{13}^2)}{c_{33}} \quad (2.15)$$

Nebenbei sei noch bemerkt, dass in kubischem GaN die meisten Koeffizienten des piezoelektrischen Moduls 0 sind. Es hat hier folgendes Aussehen [56]:

$$\mathbf{d} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

Vergleichen wir dies mit Gleichung 2.9: Man erkennt sofort, dass das piezoelektrische Feld nur dann ungleich 0 ist, wenn eine Scherspannung auftritt. Bei verspannten Schichten in kubischem GaN erwarten wir also keine oder nur sehr geringe piezoelektrische Felder.

2.6 Eigenschaften von InGaN-basierten Lichtemittern

Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über die Eigenschaften von InGaN basierten Lichtemittern.

2.6.1 Rekombination

Eine LED unterscheidet sich von einer gewöhnlichen Diode durch ihre hohe strahlende Rekombinationswahrscheinlichkeit. Um eine LED herzustellen, muss man wissen, wie man die

Rekombinationswahrscheinlichkeit der nichtstrahlenden Rekombination zugunsten einer höheren strahlenden Rekombinationswahrscheinlichkeit erniedrigt.

Die strahlende Rekombination ist ein Zwei-Teilchen-Prozess und erfordert immer genau ein Elektron und ein Loch. Aus Gründen der Impulserhaltung müssen beide Teilchen den entgegengesetzten Impuls aufweisen. Die Gesamtwahrscheinlichkeit setzt sich somit zusammen aus den Wahrscheinlichkeiten, an einem Ort ein Elektron und ein Loch mit entgegengesetztem Impuls anzutreffen, multipliziert mit einer Konstanten, die aus der quantenmechanischen Betrachtung des Prozesses hervorgeht. Der Prozess ist (bei fester Energie) über die Temperaturabhängigkeit der Zustandsdichten und der Besetzungswahrscheinlichkeiten ebenfalls temperaturabhängig.

$$u(T) = c(T) n p \quad (2.17)$$

u steht hierbei für die Rekombinationsrate und $c(T)$ für eine temperaturabhängige Konstante. Für Bulkmaterial gilt $c(T) \propto T^{3/2}$, für einen idealen Quantenfilm gilt $c(T) \propto T$ [57]. Für einen realen Quantenfilm mit endlicher Breite ist $c(T) \propto T^a$ mit a etwas größer als 1. Für die gesamte strahlende Rekombinationsrate muss man über alle Energien integrieren: Hierbei treten weitere Effekte auf, die das Verhalten nicht von vornherein überschaubar machen: Mit größer werdender Energie vergrößert sich die Zustandsdichte pro Energieintervall, zumindest in einem normalen 3-Dimensionalen System kontinuierlich. Folgendes Beispiel beschreibt die Situation: Für ein thermisch angeregtes Elektron mit einem gegebenen Impuls ist es schwieriger, ein Loch mit genau entgegengesetztem Impuls zu finden, da es mehr Möglichkeiten für die Einstellung des Impulses gibt. Andererseits existieren jedoch auch mehr Zustände für thermisch angeregte Elektronen. Anders gesagt: eine stärker ansteigende Zustandsdichte führt zu mehr thermisch angeregten Ladungsträgern, bei denen die Wahrscheinlichkeit geringer ist, einen Partner zur Rekombination zu finden. Letztendlich muss noch berücksichtigt werden, dass sich ein Gleichgewicht zwischen absorbiertem und emittiertem Licht einstellt. Um eventuelle Abhängigkeiten besser verstehen zu können, wird im Anhang B der Ausdruck für das Spektrum der spontanen Emission explizit angegeben.

Neben der strahlenden Rekombination können die Ladungsträger auch nichtstrahlend rekombinieren. Hierbei existieren mehrere Möglichkeiten, in allen Fällen jedoch wird die bei der Rekombination freiwerdende Energie in Gitterschwingungen, d.h. Phononen überführt. In jedem Kristall existiert eine maximale Phononenfrequenz. Dies ist gleichbedeutend mit einem maximalen Energiebetrag, der mit einem Phonon transportiert werden kann. Dieser maximale Energiebetrag ist jedoch sehr klein im Vergleich zur Bandlücke des Systems. Die in GaN auftretenden Phononenfrequenzen wurden z.B. von Siegle *et al.* [56] ermittelt. In hexagonalem GaN auftretende Phononen haben Energien kleiner als 100 meV. Für eine direkte nichtstrahlende Rekombination unter Emission von Phononen müssten somit mehr als 34 Phononen gleichzeitig erzeugt werden. Die Wahrscheinlichkeit für solch einen Vorgang ist verschwindend gering. Es gibt jedoch andere Prozesse mit weitaus höherer Wahrscheinlichkeit:

Auger-Prozesse

Auger-Prozesse sind dafür verantwortlich, dass auch in einem perfekten Kristall nichtstrahlende Rekombination auftritt. Ein Auger-Prozess ist ein Dreiteilchen-Prozess. In einem idealen Kristall gibt es dafür zwei Möglichkeiten:

1. Ein Elektron A rekombiniert mit einem Loch, wobei die freiwerdende Energie an ein Elektron B abgegeben wird. Das Elektron B befindet sich nun in einem angeregten Zustand im Leitungsband. Da die Zustandsdichte hier kontinuierlich ist, kann das Elektron

unter Emission von Phononen wieder relaxieren. Letzteres ist ein sehr schneller Prozess und wesentlich wahrscheinlicher als z.B. eine strahlende Relaxation.

2. Ein Elektron rekombiniert mit einem Loch A wobei die freiwerdende Energie ein Loch B aus einem tieferen Zustand anhebt.

Die Prozesse haben die Wahrscheinlichkeiten $u = cn^2p$ bzw. $u = cnp^2$. Sie entsprechen Elektron-Elektron-Stößen bzw. Loch-Loch-Stößen. Bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen übertrifft die Wahrscheinlichkeit von Auger-Prozessen die Wahrscheinlichkeit einer strahlenden Rekombination. Bei niedrigen Ladungsträgerkonzentrationen, wie sie z.B. beim Betrieb einer LED vorkommen, kann dieser Prozess vernachlässigt werden.

Kaskaden- und Multiphononrekombination

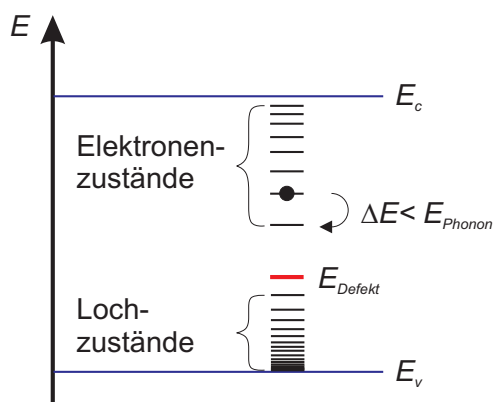


Abbildung 2.10: Prinzip der Kaskadenrekombination, ein Defektzustand besitzt ein ganzes Spektrum von angeregten Zuständen

Eine *Kaskadenrekombination* setzt das Vorhandensein eines Kristalldefekts voraus. Solch ein Defekt kann z.B. eine Versetzung bzw. ein Atom zu viel oder zu wenig oder das Ende des Kristalls (Kristalloberfläche) sein. Solche Defekte erzeugen zusätzliche Zustände, die mit hoher Wahrscheinlichkeit auch irgendwo innerhalb der Bandlücke des Kristalls liegen. Ein Defekt kann oftmals ein ganzes Spektrum von zusätzlichen Zuständen erzeugen, deren energetischer Abstand kleiner ist als die maximale Phononenenergie des Kristalls (siehe Abbildung 2.10). Somit kann die Rekombination allein über Emission von Phononen geschehen. Ein derartiger Prozess

ist sehr viel wahrscheinlicher als eine strahlende Rekombination bzw. ein Auger-Prozess. Mit steigender Temperatur nimmt die Effizienz dieses Prozesses leicht ab, da die Geschwindigkeit der Rückreaktion, d.h. thermische Anregung auf eine höheres Energieniveau, steigt. Die sogenannte *Multiphononrekombination* tritt bei starker Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern und Kristallgitter auf. Dies ist der Fall in Kristallen mit ionischer Bindung, wo das Coulomb-Potential geladener Defekte besonders stark ist. Die Energieunterschiede zwischen den gebundenen Zuständen des Defekts sind hier größer. Eine Rekombination kann in diesem Fall dadurch stattfinden, dass die Elektron-Gitter-Interaktion eine Verschiebung der Grundzustandsposition im Gitter verursacht. Dadurch ergeben sich Schnittpunkte der einzelnen Zustände im Energie-Ortsdiagramm, dargestellt in Abbildung 2.11. Ladungsträger können so ohne Energie bzw. Impulsänderung von einem Zustand in einen anderen übergehen. Da ein derartiger Schnittpunkt zwischen zwei Zustandskonfigurationen nur mit geringer Wahrscheinlichkeit genau im Minimum des höherenergetischen Zustands liegt, ist die Multiphononrekombination normalerweise mit einer thermischen Aktivierung verbunden.

Beide Rekombinationsprozesse sind hochwahrscheinlich. Kristalldefekte haben deshalb einen starken Einfluss auf die Lichtausbeute eines optischen Emitters. Ein Halbleiter, in dem eine hohe Wahrscheinlichkeit für die Ladungsträger besteht, einen Defekt zu erreichen, wird normalerweise kein Licht emittieren. Für GaAs konnte eine thermisch aktivierte Multiphononrekombination als hauptsächlicher nichtstrahlender Rekombinationsprozess identifiziert wer-

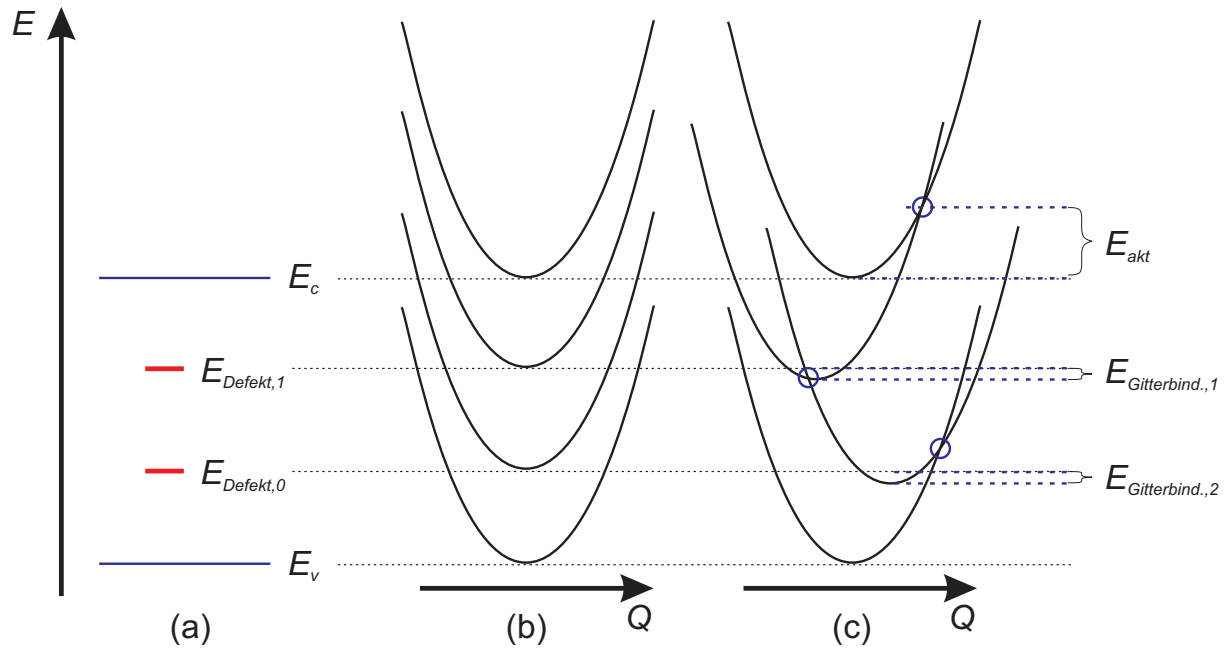


Abbildung 2.11: Prinzip der Multiphononrekombination: (a) zeigt die Zustände eines Defekts sowie Valenz- und Leitungsbandkanten, (b) schließt zusätzlich die potentielle Energie der Vibration ein, die zu den einzelnen Niveaus hinzuaddiert wird, (c) schließt als dritten Beitrag auch noch die Elektron-Gitter-Wechselwirkung ein, diese bewirkt ein Absinken der Defektzustände um die Bindungsenergie der Elektron-Gitter-Wechselwirkung sowie einen Versatz der Parabeln parallel zur Q-Achse [57]

den [58, 59]. Da die starke polare Bindung von GaN zu einer eher stärkeren Elektron-Phonon-Interaktion führt, ist es wahrscheinlich, dass auch in GaN die Multiphononrekombination den bestimmenden nichtstrahlenden Rekombinationsprozess darstellt.

Daneben gibt es noch Störstellen, die Ladungsträger einfangen können, aber die Kristallstruktur nicht so stark stören, dass es zu einer nichtstrahlenden Rekombination kommt. Bestes Beispiel dafür sind Dotieratome, die ein Niveau kurz unterhalb des Leitungsbandes oder oberhalb des Valenzbandes haben. Diese ändern die Wahrscheinlichkeit für strahlende Rekombination oder Auger-Prozesse, da sie Ladungsträger im Grundzustand festhalten und die Zustandsdichte an dieser Stelle geändert ist. Liegen derartige Störstellen tiefer in der Bandlücke, kann man oft eine Emission bei reduzierten Energien beobachten. Die in GaN vorkommende *Gelbe Lumineszenz* wird auf derartige Störstellen zurückgeführt.

2.6.2 Der InGaN Quantenfilm

Die störendsten Prozesse sind Kaskaden- und Multiphononrekombination. Diese wird vermieden durch die Herstellung eines möglichst perfekten Kristalls bzw. dadurch, dass man Elektronen und Löcher an einer Stelle rekombinieren lässt, die eine möglichst gute Schichtqualität aufweist. Man könnte dies z.B. mit einem p-n Übergang realisieren, der sich in der Mitte der Schicht befindet, die im Verhältnis zur Diffusionslänge der Ladungsträger genügend dick ist. Damit würde man eine Rekombination in einer „sauberen“ Schicht erzwingen, die weit entfernt von störenden Oberflächen stattfindet. Man geht jedoch noch einen Schritt weiter: Eine große strahlende Rekombinationswahrscheinlichkeit erhält man dann, wenn die Anzahl der Zustände pro Energie möglichst gering ist. Dies erzielt man durch Reduktion der Dimension, indem man die Rekombination in einem sogenannten *Quantenfilm* erzwingt. Hier gibt es nicht so viele Möglichkeiten für die Richtung des Impulses. Bildlich gesprochen: Anstatt auf einer Kugelo-

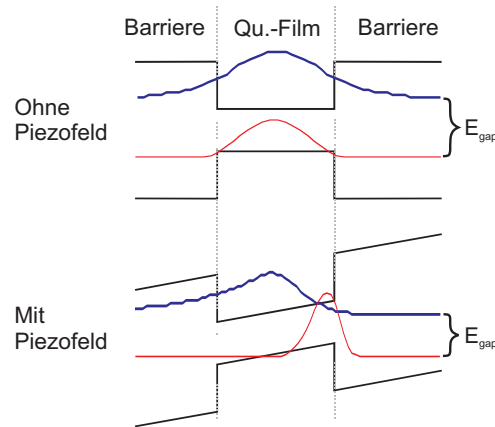


Abbildung 2.12: Quantum Confined Stark Effekt (QCSE)

berfläche befinden sich die Zustände gleicher Energie auf einem Kreis. Damit findet sich zur Rekombination mit höherer Wahrscheinlichkeit ein Partner mit entgegengesetztem Impuls. Ein Quantenfilm besteht aus einer dünnen Schicht mit kleinerer Bandlücke als der Rest des Materials. Die Schichtdicke muss hierbei etwa der deBroglie-Wellenlänge der Ladungsträger in dem Material entsprechen.

Bei im sichtbaren Bereich emittierenden GaN basierten LEDs besteht der Quantenfilm aus InGaN. Die Bandlücke der umgebenden Schichten (Barrieren) muss so groß sein, dass die Ladungsträger im Quantenfilm festgehalten werden (gutes *Confinement*). In InGaN LEDs bestehen die Barrieren aus reinem GaN oder AlGaN.

Quantum Confined Stark Effekt (QCSE)

Ein InGaN Quantenfilm ist aufgrund seiner anderen Gitterkonstanten stark verspannt. Dies führt zu einem starken piezoelektrischen Feld in der Größenordnung MV/cm und verursacht eine starke Bandverbiegung, wodurch das Potential in Richtung zur Oberfläche der Schicht stark erniedrigt ist [35]. Die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen und Löchern befindet sich dadurch nicht mehr in der Mitte des Quantenfilms: der Aufenthaltsort der Elektronen ist zu niedrigerem Potential in Richtung der Oberfläche, die Löcher sind etwas in Richtung Substrat verschoben, wie gezeigt in Abbildung 2.12. Dieser Effekt, genannt *Quantum Confined Stark Effekt* (QCSE), hat zwei Auswirkungen:

1. Die Emissionswellenlänge solch eines Quantenfilms ist niedriger als es Quantenfilmdicke und Indiumgehalt vermuten lassen, da der energetische Abstand der Wellenfunktionen von Elektronen und Löchern vermindert ist.
2. Der Überlapp der Wellenfunktionen von Elektronen und Löchern ist geringer, was in einer reduzierten Rekombinationswahrscheinlichkeit und damit einer höheren Lebensdauer der Ladungsträger resultiert.

Der zweite Punkt wirkt sich nachteilig auf die Lumineszenz von Leuchtdioden aus. Man kann den Einfluss minimieren, indem man möglichst dünne Quantenfilme mit hohem Indiumgehalt herstellt. Das erkauft man sich mit stärkeren Potentialfluktuationen in Folge von Schichtdickenänderungen.

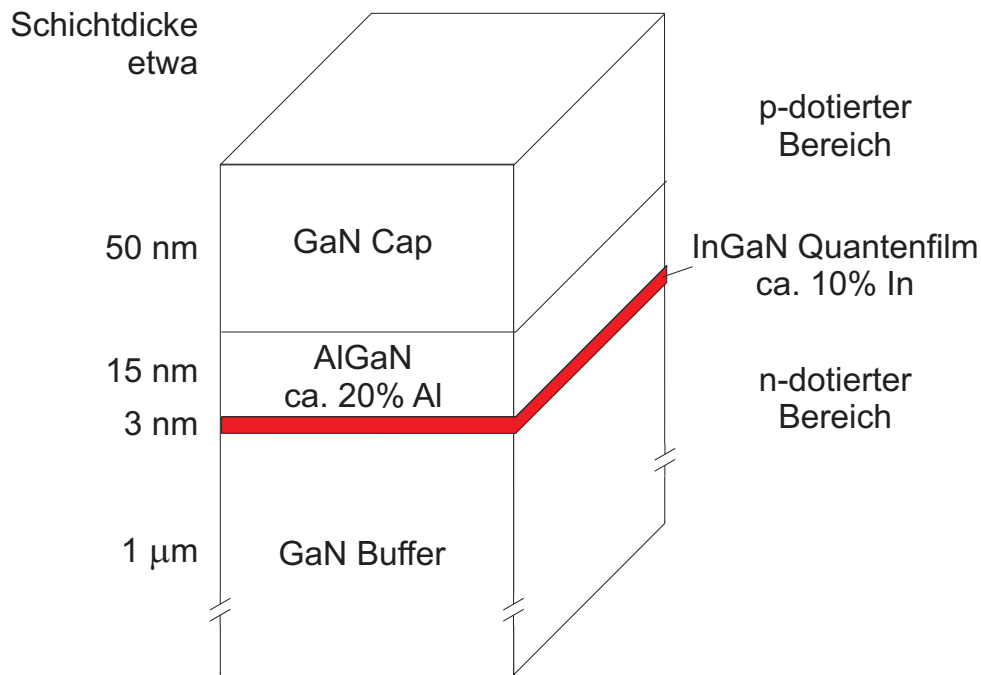


Abbildung 2.13: Prinzipielle Schichtstruktur einer InGaN-basierten LED

Exzitonen

Elektronen und Löcher sind in GaN größtenteils als Exzitonen gebunden, da die Bindungsenergie mit ca. 26 meV auch bei Raumtemperatur noch in der Nähe der thermischen Energie liegt [60, 61]. Die Beweglichkeit von Exzitonen ist relativ gering, da sich Elektronen und Löcher im gebundenen Zustand nur gemeinsam bewegen können. Die räumliche Bindung wirkt sich positiv auf die strahlende Rekombinationswahrscheinlichkeit und damit auf die Lumineszenz aus.

Das Vorhandensein von Exzitonen beeinflusst einerseits die Emissionswellenlänge (z.B. durch Vergleich mit Absorptionsmessungen) und andererseits die Temperaturabhängigkeit der Emissionsintensität, da bei höherer Temperatur mehr Exzitonen dissoziieren und damit die Lumineszenz verringert wird.

2.6.3 Schichtstruktur von InGaN LEDs

Abbildung 2.13 zeigt die prinzipielle Schichtstruktur einer InGaN-basierten LED. Die Schichten haben folgende Funktionen:

Buffer

Der Buffer ist die dickste Schicht der Struktur. Hier wird die sehr hohe Defektdichte des GaN-Substrat-Interfaces auf die minimal erreichbare Defektdichte reduziert. Die erreichbaren Defektdichten liegen bei 10^8 - 10^9 cm⁻². Diese Schicht muss so dick sein, dass bei weiterem Wachstum keine weitere Defektreduktion mehr eintritt. Die maximale Dicke wird durch die maximal gewünschte Wachstumszeit sowie die maximale Strukturdicke, bei der noch keine Risse auftreten, bestimmt.

Quantenfilm

Hier erfolgt die Rekombination der Ladungsträger und damit die Lichterzeugung. Die

Wellenlänge des emittierten Lichtes wird von dem Indium-Gehalt und der Dicke des Quantenfilms bestimmt. Diese Schicht wird auf Grund der großen effektiven Masse der Elektronen in GaN-basierten Lichtemittern besonders dünn gewählt. Durch das Wachstum verursachte Schichtdickenschwankungen wirken sich besonders stark aus, da die relativen Änderungen größer sind. Dies führt zu stärkeren Potentialfluktuationen in den Quantenfilmen als in anderen Materialsystemen.

AlGaIn-Barriere

Der Potentialverlauf einer Schichtstruktur ohne AlGaIn-Barriere führt dazu, dass die Elektronen eine große Aufenthaltswahrscheinlichkeit ausserhalb des Quantenfilms haben⁵. Um das zu verhindern, und die Elektronen in den Quantenfilm zurückzudrängen⁶, wird eine AlGaIn-Barriere, die eine größere Bandlücke aufweist, auf den Quantenfilm aufgebracht. Die minimale Dicke dieser Schicht geht aus entsprechenden Bandverlaufsrechnungen hervor.

GaN-Cap

Das GaN-Cap dient als Schutzschicht bzw. als Abstandshalter zwischen Quantenfilm und Oberfläche. Bei elektrischer Kontaktierung wird hier der p-Kontakt einlegiert.

2.6.4 Woher kommt die Inaktivität der Defekte?

Wie weiter oben beschrieben, kann an Kristalldefekten nichtstrahlende Rekombination auftreten; ein Prozess, der wesentlich wahrscheinlicher ist als eine strahlende Rekombination. Das hat zur Folge, dass nahezu alle Ladungsträger, in deren Reichweite (vgl. *Diffusionslänge*) ein Defekt liegt, nichtstrahlend rekombinieren, und diese Stelle dann in hochauflösenden optischen Messungen als dunkler Punkt erkennbar wird.

Die Defektdichte einer effizient emittierenden GaN/InGaIn-LED-Struktur (siehe Abbildung 2.7 auf Seite 11) liegt mehrere Größenordnungen über den Defektdichten, die bei Lichtemittern anderer Materialsysteme vorhanden sein dürfen. GaAs basierte LEDs würden bei einer derartig hohen Defektdichte überhaupt kein Licht mehr emittieren. Die maximalen Defektdichten liegen dort, wie schon in der Einleitung erwähnt, im Bereich weit unterhalb von 10^4 cm^{-2} , d.h. mindestens 5 Größenordnungen unter den in GaN vorkommenden Defektdichten. Messungen ergaben, dass Defekte in GaN in der Tat nichtstrahlende Rekombinationszentren sind [62]. Reines GaN weist deshalb bei Raumtemperatur nur eine geringe Lumineszenz auf. Im Gegensatz dazu ist die Lumineszenz aus InGaIn-Quantumwells relativ unabhängig von der Defektdichte [21], obwohl auch hier teilweise die Defekte als dunkle Punkte beobachtet wurden [63].

Das zentrale Thema dieser Arbeit ist, warum in InGaIn basierten Quantenfilmen die Defekte so erstaunlich inaktiv sind. An dieser Stelle gibt es nun zwei Möglichkeiten:

1. Die Ladungsträger können sich nahezu nicht bewegen.
2. Etwas hält die Ladungsträger von den Defekten fern.

Der erste Punkt bedeutet eine sehr geringe Beweglichkeit der Ladungsträger. 1996 berechneten Ho *et al.* theoretisch die Existenz einer Mischungslücke [32], ein Effekt, der viel früher (1975) schon beobachtet wurde [64]. Eine derartige Mischungslücke sollte beim Wachstum

⁵Ein entsprechender Verlauf der Aufenthaltswahrscheinlichkeit wird in Abschnitt 9.2.1 auf Seite 102 gezeigt

⁶Man spricht von einer Verbesserung des *Elektronenconfinements*

von InGaN Quantenfilmen folglich zu einer Phasenseparation führen, die die Ladungsträger lokalisiert und somit die Beweglichkeit reduziert. Wie in der Einleitung bereits erwähnt, sprachen zunächst viele Messungen für die Existenz solch eines Phänomens. Nach Realisierung der Existenz des QCSE in InGaN Quantenfilmen ließen sich die Beobachtungen jedoch auch ohne Lokalisationseffekte erklären. TEM Untersuchungen, die direkt eine ungleichmäßige Indiumverteilung zeigten [65, 66], standen anderen Untersuchungen gegenüber, die diesen Effekt nicht zeigten [67]. Unzweifelhaft ist, dass die im Vergleich zu anderen Materialsystemen sehr dünnen InGaN Quantenfilme besonders große Schichtdickenschwankungen aufweisen. Wie wir später sehen werden, müsste jedoch die Quantenfilmdicke um mehr als die Hälfte schrumpfen, um Ladungsträger effizient zu lokalisieren. Um die Defekte zu inaktivieren, müssten diese Schwankungen in jedem Fall auftreten und gleichmäßig über den gesamten Quantenfilm verteilt sein.

Aus diesen Gründen ist es naheliegend, nach anderen Effekten zu suchen, die ebenfalls zu einer Defektinaktivierung führen können.

2.6.5 Bedingungen für die effektive Abschirmung von Defekten

Da der Abstand der Defekte bei den üblichen Defektdichten bei etwa 300 nm liegt, muss die Diffusionslänge der angeregten Ladungsträger wesentlich kleiner sein, damit die Defektdichte nahezu keinen Einfluss mehr auf die strahlende Rekombinationsrate hat.

Eine obere Grenze für die Diffusionslänge kann aus einer Messung der Abklingzeit der Emission bestimmt werden: Die Diffusionslänge der Ladungsträger bzw. genauer der Exzitonen ergibt sich aus der Beziehung

$$L = \sqrt{D \tau} \quad (2.18)$$

Hierbei sind D die Diffusionskonstante der Exzitonen und τ die Lebensdauer. Die Diffusionskonstante ist unter Vernachlässigung quantenmechanischer Effekte, die sich aus der exzitonischen Bindung ergeben, über die sogenannte *Einstein-Relation* mit der Beweglichkeit verknüpft:

$$D = k_B T \mu / e \quad (2.19)$$

Hierbei sind k_B die Boltzmannkonstante, T die Temperatur, e die Elektronenladung und μ die Beweglichkeit. Da die Ladungsträger als Exzitonen vorliegen, können sich Löcher und Elektronen nur gemeinsam bewegen. Näherungsweise lässt sich die Exzitonenbeweglichkeit folgendermaßen berechnen:

$$\mu_{\text{Exziton}} = \frac{2}{\frac{1}{\mu_n} + \frac{1}{\mu_p}} \quad (2.20)$$

Zu diesem Ausdruck gelangt man, wenn man den mittleren „Widerstand“ von Elektronen und Löchern berechnet.

Um die Lebensdauer abzuschätzen nehmen wir für die Elektronen- und Löcherbeweglichkeiten gängige Werte von 600 bzw. 10 cm²V⁻¹s⁻¹ an [44]. Es ist jedoch zu beachten, dass sich diese Werte auf GaN Bulk-Material beziehen. Das bedeutet, wir ignorieren zunächst einmal Lokalisation und ähnliche die Beweglichkeit reduzierende Effekte in InGaN-Quantenfilmen. Die Abklingzeit der Emission in InGaN-Quantenfilmen wurde von Netzel *et al.* bestimmt [68]. Aus den Abklingzeiten lassen sich unter Kenntnis der Quantenausbeute die nichtstrahlenden und strahlenden Rekombinationszeiten berechnen⁷. Die von Netzel *et al.* ermittelten Zeiten liegen bei ca. 500 ps für die nichtstrahlende Rekombinationszeit und ca. 20 ns für die strahlende

⁷vgl. beispielsweise Im *et al.* [46]

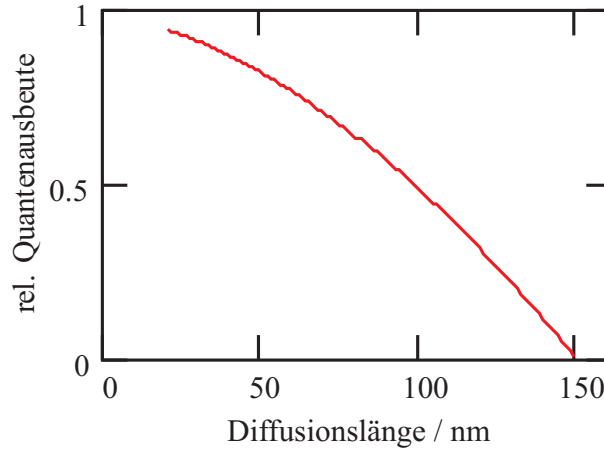


Abbildung 2.14: Abnahme der Quantenausbeute im Verhältnis zur Diffusionslänge

Rekombinationszeit bei Raumtemperatur. Unter Verwendung der obigen Ausdrücke erhalten wir eine strahlende Diffusionslänge von ca. $1 \mu\text{m}$. Dies steht für die Diffusionslänge in einem perfekten Kristall, in dem keine nichtstrahlende Rekombination auftritt. Derartig große Diffusionslängen werden in Kristallsystemen niedrigerer Defektdichte wie dem GaAs tatsächlich beobachtet [69].

Für die nichtstrahlende Diffusionslänge erhalten wir einen wesentlich kleineren Wert von ca. 160 nm . Dies liegt etwa bei der Hälfte des mittleren Defektabstands. Da die nichtstrahlende Rekombination an Defekten stattfindet, muss die nichtstrahlende Diffusionslänge auch mindestens in diesem Bereich liegen.

Wichtig für uns ist aber die strahlende Diffusionslänge, d.h. die mittlere Weglänge, die ein Exziton zurücklegt, bevor die Ladungsträger rekombinieren. Mit $1 \mu\text{m}$ ist diese Diffusionslänge wesentlich größer als der mittlere Defektabstand. Aufgrund der hohen nichtstrahlenden Rekombinationswahrscheinlichkeit an den Defekten sollten, wie schon erwähnt, eigentlich alle Ladungsträger nichtstrahlend rekombinieren, wenn nicht irgendein Mechanismus sie davon abhielte.

Maximale Diffusionslänge

Wie wir später noch sehen werden, liegen die Quantenausbeuten bei guten InGaN-Quantenfilmpuben bei etwa 50%. Eine interessante Frage ist nun, wie gross die Diffusionslänge der Ladungsträger bei gegebener Defektdichte überhaupt sein darf, um noch eine Quantenausbeute von 50% zu erreichen. Das Verhältnis zwischen Quantenausbeute ohne Defekte und mit Defekten bei gegebener Diffusionslänge lässt sich näherungsweise wie folgt berechnen [70]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} \approx 1 - 4 \pi \rho_D L^2 \frac{1}{\ln(2 L/r_0) - 0.58} \quad (2.21)$$

Hierbei bedeuten ρ_D die Defektdichte, L die Diffusionslänge und r_0 der „Wirkungsradius“ des Defekts, d.h. der Radius, innerhalb dessen mit 100% Wahrscheinlichkeit eine nichtstrahlende Rekombination auftritt. Die so berechnete relative Quantenausbeute zeigt Abbildung 2.14 für ein $r_0 = 10 \text{ nm}$ sowie einer Defektdichte $\rho_D = 10^9 \text{ cm}^{-2}$. Man erkennt, dass die Quantenausbeute bei einer Diffusionslänge von 100 nm auf die Hälfte reduziert ist und bei einer Diffusionslänge von 150 nm die Quantenausbeute nahe 0 liegt. Eine mögliche Ursache für eine

Defektinaktivierung wäre also, dass die Ladungsträger in Potentialmulden mit einem Radius < 100 nm und einem Abstand untereinander, der wesentlich kleiner ist als die Defektabstände, lokalisiert sind.

Barrierenhöhe

Um die Ladungsträger effizient zu lokalisieren, muss die Barrierenhöhe etwa bei $10 kT$ bei Raumtemperatur liegen. Aus temperaturabhängigen Photolumineszenzmessungen (siehe Kapitel 7) lässt sich nämlich schließen, dass geringere Barrieren zu schlechten Quantenausbeuten bei Raumtemperatur führen. Sollten zufällige Kompositionsfluktuationen die Ursache für solch eine Barriere darstellen, müssten sich zwei In-Konzentrationsphasen von etwa 13% und etwa maximal 8% einstellen⁸. Je kleiner die Gebiete gleicher Indiumkonzentration sind und je geringer die Indiumkonzentration in den indiumarmen Gebieten ist, desto heller sollte eine entsprechende Leuchtdiode leuchten.

In-Konzentration in den separierten Phasen

Effiziente InGaN-basierte Leuchtdioden können im Wellenlängenbereich vom langwelligen UV bis in den grünen sichtbaren Bereich hergestellt werden. Die Indiumkonzentration in den Bereichen kleinerer Bandlücke sollte hierbei der emittierten Wellenlänge entsprechen, die zweite Phase mit niedrigerer In-Konzentration darf maximal soviel Indium enthalten, dass die Barrierenwirkung nicht verloren geht. Die kürzeste Wellenlänge ließe sich z.B. mit zwei Phasen mit 5% und nahezu 0% Indiumkonzentration erhalten.

Eine Phasenseparation einer Legierung im thermodynamischen Gleichgewicht äußert sich darin, dass bei gegebenen Parametern Druck und Temperatur die Phasen immer die gleiche Zusammensetzung aufweisen und sich bei Änderung des Angebots nur die Mengenverhältnisse der Phasen, aber nicht die Mischungsverhältnisse in den Phasen ändern. Würde die Wellenlänge nur durch die Indiumkonzentration in der indiumreicheren Phase bestimmt, müsste die Emissionswellenlänge von LEDs bei Variation des Indiumflusses über einen weiten Bereich konstant sein, es sollte sich nur die Quanteneffizienz ändern. Experimente in unserer Arbeitsgruppe haben gezeigt, dass sich die Emissionswellenlänge von Quantenfilmen allein durch die Änderung des Indiumflusses innerhalb eines gewissen Bereiches variieren lässt. Würde es sich in unserem Fall um ein System im thermodynamischen Gleichgewicht handeln, wäre damit das Auftreten einer Phasenseparation sofort widerlegt. Beim Wachstum der InGaN-Quantenfilme befindet sich das System jedoch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, weshalb es trotz Phasenseparation eine Abhängigkeit der In-Konzentration in den einzelnen Phasen vom In-Angebot geben kann.

Aber selbst wenn eine vollständige Entmischung in zwei Phasen fester Konzentration auftritt, gibt es eine Möglichkeit, wie die Emissionswellenlänge durch Variation des In-Angebotes verändert werden könnte: Dies ist dann der Fall, wenn die Wellenlänge nicht durch die In-Konzentration sondern durch die Quantisierungsenergie bestimmt wird, d.h. wenn die Größe der emittierenden Bereiche in der Größenordnung der deBroglie-Wellenlänge der Ladungsträger liegt und damit Quantenpunktemission vorliegt. Um die Ladungsträger effizient zu lokalisieren und eine Durchstimmbarkeit der Wellenlänge über einen großen Bereich zu erlauben,

⁸ausgehend von eigenen Quantenfilmproben, bei einer angenommenen Quantenfilmdicke von 3 nm, ablesbar aus dem Diagramm 9.2 auf Seite 105

muss die Indiumkonzentration in den Quantenpunkten wesentlich größer sein, als die Emission mit der größtmöglichen Wellenlänge vermuten lassen würde. In der Tat finden sich in der Literatur Veröffentlichungen, in denen die Emission auf Quantenpunkte aus reinem Indiumnitrid zurückgeführt wird [71, 66]. Diese Vermutungen wurden unter anderem ausgelöst von der Entdeckung sehr schmalbandiger Emissionen in InGaN-basierten Laserdioden [72]. Durch den Vergleich von Gain- und Absorptionsspektren konnte dies jedoch in unserer Arbeitsgruppe auf Wellenleitungseffekte zurückgeführt werden [73].

Aus diesen Betrachtungen lässt sich folgern, dass die Existenz von Quantenpunkten mit sehr hoher Indiumkonzentration eine Defektinaktivierung erklären könnte. Erstaunlich wäre in diesem Fall jedoch die Existenz eines QCSE mit seinen sehr langsamen Rekombinationszeiten, die bei einer Quantenpunktemission nicht zu erwarten wären [35].

Nichtsdestotrotz wurden in vielen Experimenten starke Kompositionsfluktuationen in InGaN-Schichten festgestellt. An folgenden Stellen muss man bei der Untersuchung dieses Phänomens jedoch aufpassen:

- Bei dicken, d.h. unverspannten InGaN-Schichten ist eine Phasenseparation wahrscheinlich, auch bei kubischen Kristallen. Dieses Phänomen darf jedoch nicht übertragen werden auf dünne, d.h. verspannte InGaN-Schichten, wie sie in der aktiven Zone von InGaN-LEDs oder Lasern vorkommen, da hier theoretisch keine Entmischung auftritt.
- Wichtig ist bei derartigen Untersuchungen, dass auch die Quantenausbeute der untersuchten Strukturen mit angegeben wird, d.h. kommen in InGaN-Schichten effizienter Lichtemitter immer Kompositionsschwankungen vor oder ist dieses nur bei Strukturen schlechter Kristallqualität der Fall? Anders formuliert lautet die Fragestellung: „Haben Bauelemente mit gleichmäßiger InGaN-Komposition immer eine schlechte Quantenausbeute?“ oder sorgen andere Faktoren für eine gute Quantenausbeute der Lichtemitter.
- Es besteht der Verdacht, dass bei TEM-Untersuchungen von InGaN-Schichten starke Messartefakte auftreten [67].

2.6.6 Welche anderen Gründe für die Ineffektivität der Defekte könnte es geben?

Geht man davon aus, dass die Emission nicht durch Quantenpunkte verursacht wird, müssen die Ladungsträger auf andere Weise von den Defekten ferngehalten werden. Damit kommen wir zum zweiten der anfangs vorgestellten Modelle: Die Defekte sind von einer Ladungsträgerbarriere umgeben. Dieses Verhalten muss irgendwie zu tun haben mit dem Vorhandensein von Indium, da nur dann dieser Effekt auftritt.

Die Motivation dieser Arbeit ist, nach einem derartigen Effekt zu suchen. Folgende Fragestellungen werden hierbei untersucht:

- Welche Effekte und Einflüsse können die Bandlücke in InGaN-Quantenfilmen vergrößern, um eine Ladungsträgerbarriere zu bilden.
- Welcher dieser Effekte tritt im Zusammenhang mit Defekten automatisch auf.

Mit einem Optischen Nahfeldmikroskop (SNOM) kann man sich Lumineszenz mit kleinsten lateralen Auflösungen anschauen. Dies reicht aus, um Effekte zu beobachten, die sich in der Größenordnung der Defektabstände abspielen. Das Auftreten von Quantenpunkten, auch wenn

deren Größe unterhalb der optischen Auflösung liegt, kann mit einem Spektroskopie-SNOM ebenfalls nachgewiesen werden.

Eine Untersuchung mittels optischer Nahfeldspektroskopie sollten demnach zur Klärung dieses Phänomens beitragen können.

Kapitel 3

Das Optische Nahfeldmikroskop (SNOM)

Das optische Nahfeldmikroskop ist eines der wenigen Werkzeuge, das erlaubt, optische Details aufzulösen, die kleiner sind als die Lichtwellenlänge. Während die Funktionsweise des optischen Nahfeldmikroskops bereits 1972 von Ash *et al.* [74] mit Mikrowellen demonstriert werden konnte, wurde das erste praktisch verwendbare SNOM 1991 von Betzig *et al.* in der Zeitschrift *Science* vorgestellt [75]. Dieses arbeitete bereits mit gezogenen Glasfaserspitzen, was heutzutage noch neben dem Ätzen von Glasfaserspitzen eine gebräuchliche Methode ist.

Trotzdem sind optische Nahfeldmikroskope aufgrund ihrer nicht einfachen Handhabung oft eher Forschungsobjekt als Werkzeug. Bei einer SNOM Messung ist es oft schwierig, zwischen Artefakten und wirklichen Messdaten zu unterscheiden. Eine detaillierte Untersuchung dieser Probleme geben Hecht *et al.* [76]. Es ist nahezu unmöglich, bei einer Probe mit starken Höhenunterschieden die Auswirkungen der Abstandsänderung zwischen Faser und Probe von dem eigentlichen Messsignal zu trennen. Aus patentrechtlichen Gründen besitzt der hier verwendete SNOM-Controller keinen echten *Constant Height Mode*, bei dem die Faser im konstanten Abstand zu der Probenoberfläche gehalten wird. Eine Erleichterung bringt in unserem Fall aber die Aufnahme kompletter optischer Spektren an Stelle von einfachen Intensitäten, da hier leichter 1 zu 1 Korrelationen zwischen Topographie und Messsignal erkannt werden können.

Auch in unserem Fall ist die Untersuchung derartiger Artefakte zwingend notwendig, insbesondere um die Tauglichkeit der hier entwickelten Technik zur Faserspitzenherstellung zu überprüfen. Die in Abschnitt 8.1.1 (ab Seite 91) dargestellten Messungen dienen zwei Aufgaben: Einerseits natürlich der Untersuchung der Defektdichten und Verspannungen derartiger Proben. Andererseits sind diese Proben ideal dazu geeignet, zu zeigen, wie groß die Einflüsse der Topographie auf das optische Bild sind.

Das in dieser Arbeit verwendete SNOM der Firma DME wurde ursprünglich von Steen Madsen aus einem Rastertunnelmikroskop entwickelt, nachzulesen in seiner Doktorarbeit [77].

Dieses Kapitel gibt nun einen kurzen Überblick über die Funktionsweise des optischen Nahfeldmikroskops. Das darauf folgende Kapitel beschreibt die Erweiterung unseres SNOMs zu einem UV tauglichen Spektroskopie-SNOM.

3.1 Wie nah ist das Nahfeld?

Die Bedeutung der Begriffe *optisches Nahfeld* und *optisches Fernfeld* wird am deutlichsten, wenn man sich die Ausbreitung der elektromagnetischen Strahlung eines Dipols anschaut. Für

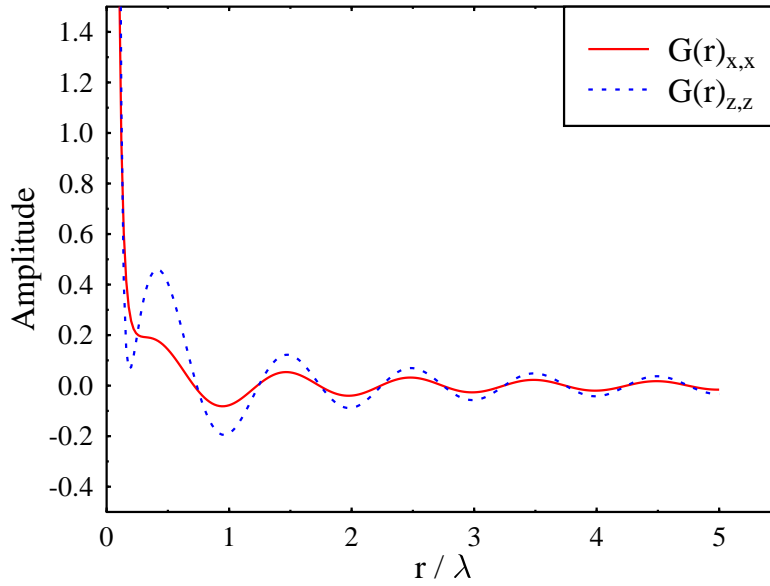


Abbildung 3.1: Feld-Ausbreitungs-Tensor in x- und z-Richtung

das elektrische Feld erhält man [78]:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\mu_0 \omega^2 \mathbf{G}(\mathbf{r}) \propto \mathbf{E}_{\text{local}} \quad (3.1)$$

μ_0 bezeichnet hierbei die Permeabilität des Vakuums, ω die Kreisfrequenz des Lichts und $\propto \mathbf{E}_{\text{local}}$ die Polarisierung, die durch das lokale Feld $\mathbf{E}_{\text{local}}$ verursacht wird. Der die Feldausbreitung beschreibende Tensor $\mathbf{G}(\mathbf{r})$ hat die folgende Form:

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \left(\left(-\frac{1}{r} - \frac{i c_0}{\omega r^2} + \frac{c_0^2}{\omega^2 r^3} \right) \mathbf{U} + \left(\frac{1}{r} + \frac{3 i c_0}{\omega r^2} - \frac{3 c_0^2}{\omega^2 r^3} \right) \mathbf{n} \mathbf{n}^T \right) \exp \left(\frac{i \omega r}{c_0} \right) \quad (3.2)$$

Hierbei ist \mathbf{U} der Einheitstensor und \mathbf{n} der Einheitsvektor in Richtung von \mathbf{r} . Das Produkt $\mathbf{n} \mathbf{n}^T$ ist als Tensorprodukt zweier Vektoren zu verstehen.

Der Ausbreitungstensor \mathbf{G} ist zusammengesetzt aus Termen proportional zu $1/r$, $1/r^2$ und $1/r^3$. Für kleine r sind die Terme höherer Ordnung dominant, für große r die Terme proportional zu $1/r$. Abbildung 3.1 zeigt die Realteile von \mathbf{G} bei Beobachtung des strahlenden Dipols aus z-Richtung ($\mathbf{n} = (0, 0, 1)$). Man erkennt, dass die Intensitätsverläufe auch im Nahfeldbereich polarisationsabhängig sind. Der starke Anstieg der Amplitude bei $r < 0.1\lambda$ spiegelt den Bereich des optischen Nahfeldes wieder. Bei größeren Abständen wird die Amplitude vollständig vom oszillierenden Fernfeldanteil bestimmt.

Bringt man eine optische Sonde, in unserem Fall eine Glasfaser, in den Bereich des Nahfeldes einer Strahlungsquelle, wird der Nahfeldanteil der Strahlung in die Glasfaser eingekoppelt und kann auf diese Weise detektiert werden. Die optische Auflösung hängt in diesem Fall von der Größe der optischen Sonde, vom Abstand zwischen Strahlungsquelle und Sonde sowie der Wellenlänge ab. Da in diesen Größenskalen keinerlei Interferenzeffekte mehr auftreten können, gibt es theoretisch keine obere Schranke für die erzielbare Auflösung. Im praktischen Fall ist

natürlich die Auflösung durch die kleinste noch herstellbare Größe der optischen Sonde beschränkt. Auch die minimale Apertur ist beschränkt. In Aluminium hat Licht eine Eindringtiefe von ca. 6 nm. Wird die Faser zur Aperturbildung mit Aluminium bedampft, liegt die maximale theoretische Auflösung deshalb bei etwa 12 nm. Der genaue Zusammenhang zwischen Sondengröße und Auflösung bei gegebener Wellenlänge kann in unserem Fall nicht berechnet werden, da der genaue Abstand zwischen Probenoberfläche und Sonde nur sehr grob geschätzt werden kann, dieser aber mit 3. Potenz in die detektierte Intensität eingeht und somit auch die Flankensteilheit des optischen Signals stark beeinflusst. Noch weniger bekannt ist in unserem Fall die Größe der Apertur, da diese nicht im Elektronenmikroskop messbar ist (siehe Abschnitt 4.4 auf Seite 50). Die wirkliche Auflösung lässt sich somit nur aus den Messungen abschätzen.

3.2 Aufbau des optischen Nahfeldmikroskops (SNOM)

Abbildung 3.2 zeigt den prinzipiellen Aufbau des hier verwendeten optischen Nahfeldmikroskops. Die Apparatur besteht aus einem CW Argonionenlaser, betreibbar bei Wellenlängen von 334,5 nm - 528,7 nm. Dies macht es möglich, InGaN Quantenfilmproben sowohl resonant¹ mit 379,5 nm als auch nichtresonant mit Wellenlängen < 360 nm anzuregen. Das Laserlicht wird in eine Glasfaser, der optischen Sonde eingekoppelt. Das andere Ende der Glasfaser befindet sich in einem Scankopf, der die Glasfaserspitze in einem konstanten Abstand zur Probenoberfläche hält und sie parallel zur Probenoberfläche verschieben kann. Die detektierte Probenlumineszenz wird mit der selben Glasfaser wieder aufgesammelt, d.h. das SNOM wird im sogenannten Illumination-Collection-Mode betrieben. Gegenüber anderen Betriebsmodi, bei denen entweder nur das Detektieren der Lumineszenz bzw. nur das Anregen über die Glasfaserspitze geschieht, besitzt dieser Betriebsmodus entscheidende Vorteile:

- Bessere Ortsauflösung durch Ortssensitivität beim Anregen und Detektieren. Zusätzlich wird die Messung unabhängig von großen mittleren Weglängen der angeregten Ladungsträger. Dies ist ein Vorteil z.B. gegenüber einer Kathodolumineszenzmessung, bei der die Detektion keine Ortsauflösung besitzt.
- Besseres Signal-Rauschverhältnis gegenüber einer Anregung bzw. Detektion, die nicht über die Glasfaser geschieht.
- Verringerter Justageaufwand beim Proben- und Faserwechsel. Die Strahlengänge von ein- und austretendem Licht der Faser bleiben auch bei einem Faserwechsel ähnlich.

Die Detektion erfolgt mit einem Triax 320 Imaging Spektrometer und angeschlossener Spectrum One CCD-Kamera (1024 x 128) Pixel mit CCD 3000 Controller. Diese Komponenten stammen von der Firma Instruments S.A. Inc. Als Scannereinheit dient ein DualScope DS 45 SNOM-Scanner der Firma Danish Micro Engineering mit zugehörigem DualScope-Controller C2 einschließlich Scansoftware.

Abbildung 3.3 zeigt den Scannerteil des SNOMs inklusive der Vorrichtung zur Probenkühlung. Als Kühlmittel dient flüssiges Helium, das mittels einer mechanisch entkoppelten Drehschieberpumpe durch den Kühlfinger gesaugt wird. Der Kühlfinger selbst erreicht dabei eine minimale Temperatur von 2.4 K. Erste Versuche mit einer direkt mit dem Kühlfinger verbundenen Kupferplatte als Probenträger haben gezeigt, dass der Kühlfinger durch seine schwache

¹ *Resonante* Anregung bedeutet, dass die Energie des Laserlichtes größer ist als die Bandlücke der Quantenfilme aber kleiner als die der Barrieren, so dass nur im Quantenfilm Ladungsträgerpaare erzeugt werden.

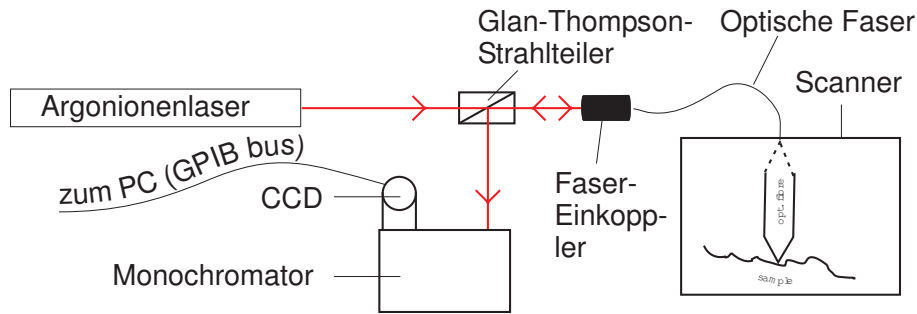


Abbildung 3.2: Aufbau des Optischen Nahfeldmikroskops

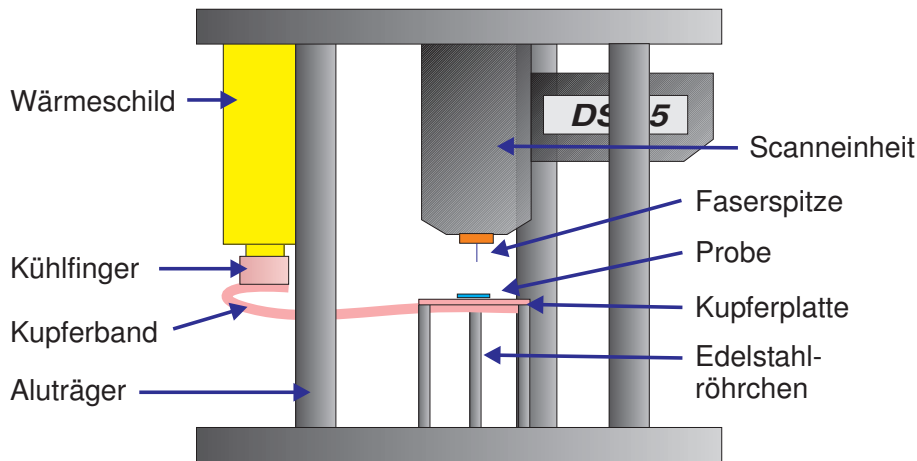
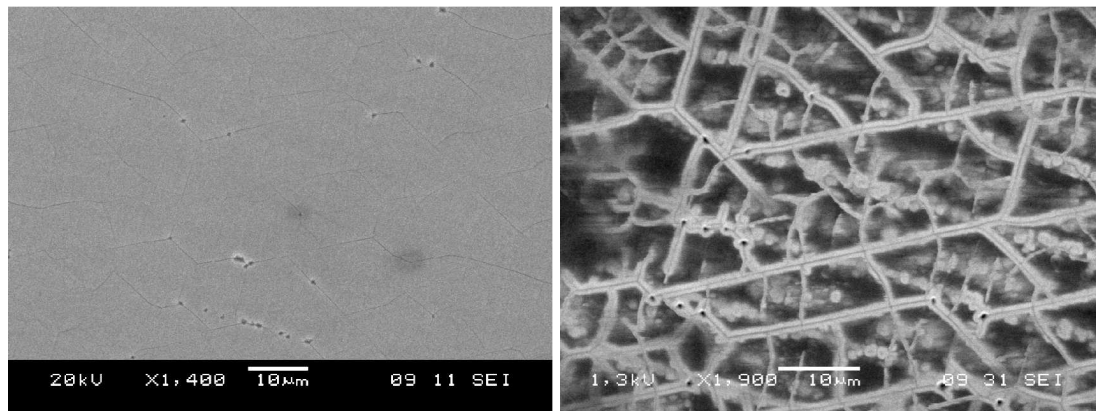


Abbildung 3.3: Aufbau des Scannerteils mit Probenkühlung

mechanische Ankopplung an die tragenden Aluminiumplatten quasi als Vibrationsverstärker wirkt und dadurch sehr starke Störungen im Topografiebild erzeugt. Die thermische Ankopplung der Kupferplatte mit der Probe erfolgt deshalb über ein Kupferband, dass gleichzeitig für eine mechanische Entkopplung sorgt. Der Probenstisch steht zur thermischen Entkopplung auf drei dünnwandigen Edelstahlröhrchen, die einen guten Kompromiss zwischen mechanischer Stabilität und thermischer Entkopplung darstellen. Diese Konstruktion macht es möglich, dass der Scanner auch bei Tieftemperaturmessungen niemals tiefen Temperaturen ausgesetzt ist, da sonst die Scanmechanik gestört würde. Es hat sich gezeigt, dass ein Wärmeschild zwischen Scanner und Probenstisch nicht notwendig ist. Zur Messung bei tiefen Temperaturen wird der gesamte Scannerteil in einen Vakuumbehälter eingebaut. Das Vakuum wird wiederum zur Minimierung von Vibrationen von einer magnetgelagerten Turbopumpe erzeugt.

3.3 Alternativen zum SNOM

Neben dem optischen Nahfeldmikroskop gibt es ein weiteres Werkzeug, das Lumineszenzmessungen mit Auflösungen besser als der Lichtwellenlänge erlaubt: Das Elektronenmikroskop. Ein fluoreszierendes Material lässt sich neben der optischen Anregung auch mit einem Elektronenstrahl anregen. Dieser Effekt wird Kathodolumineszenz genannt. Mit dieser Methode wird schon seit längerer Zeit optische Spektroskopie mit hoher lateraler Auflösung betrieben [23, 79, 80]. Die Auflösung bei der Kathodolumineszenz ist abhängig von dem Durchmesser des Elektronenstrahls, der Diffusionslänge der Ladungsträger und von der Eindringtiefe der



(a) 20 kV Beschleunigungsspannung

(b) 1,3 kV Beschleunigungsspannung

Abbildung 3.4: Einfluss von Oberflächenladungen am Beispiel einer gerissenen ELOG-Probe (BS 595)

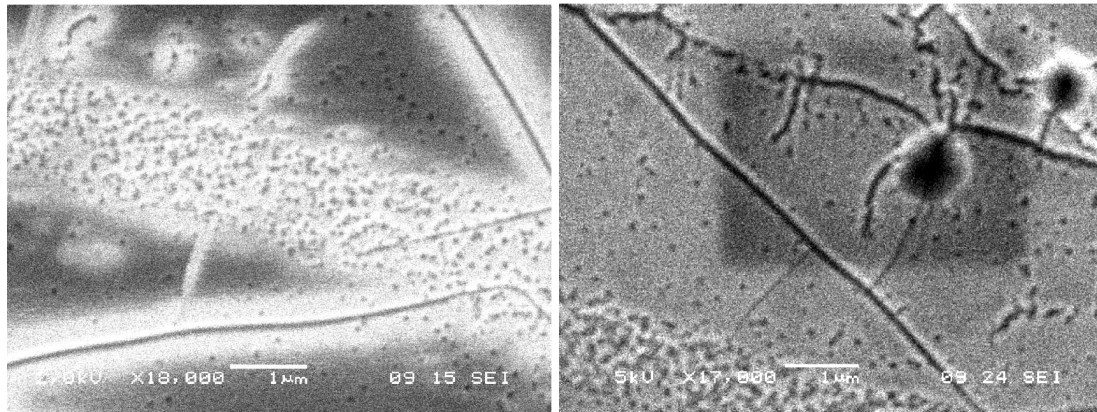
Elektronen in die Probe. Letzteres hängt wiederum vom Probenmaterial und der Beschleunigungsspannung der Elektronen ab und ist der am stärksten auflösungslimitierende Faktor. Laut Christen *et al.* [79] sind bei etwa 5 kV Beschleunigungsspannung Auflösungen etwas besser als 300 nm möglich. Bei noch niedrigeren Beschleunigungsspannungen können sogar einzelne Defekte aufgelöst werden [81].

Mit diesem Verfahren wurde vor allem die Lumineszenz mittels HVPE hergestellter GaN Strukturen [82, 83, 84, 85, 86] untersucht, um Verspannungen sowie den Einbau von Verunreinigungen festzustellen. Ebenfalls untersucht wurden dicke InGaN-Schichten [87] sowie auf Si gewachsenes GaN [88].

Kathodolumineszenzmessungen haben jedoch einige Nachteile:

- Die Detektion bei einer Kathodolumineszenzmessung erfolgt nicht orts aufgelöst. Die Auflösung ist somit auch bei sehr niedriger Beschleunigungsspannung auf die Diffusionslänge der Ladungsträger begrenzt. Eine interessante Idee wäre, durch Vergleich von Kathodolumineszenz und SNOM die Diffusionslänge der Ladungsträger abzuschätzen. Etwas ähnliches wurde kürzlich durch Vergleich zwischen Illumination und Illumination-Collection-Mode mit einem SNOM versucht [89].
- Die Elektronen verändern die Oberfläche der Probe bzw. eventuell vorhandene Oberflächenladungen (vgl. Smeeton *et al.* [67]). Bei Kristallen mit einer spontanen Polarisation wird das interne elektrische Feld durch Oberflächenladungen kompensiert. Werden die Oberflächenladungen durch den Elektronenstrahl verändert, hat das bei Proben mit Quantenfilmen Auswirkungen auf das dort herrschende elektrische Feld und es kommt zu einer Änderung der effektiven Bandlücke.
- Im Kristall vorhandene Verspannungen erzeugen in GaN ein piezoelektrisches Feld, das wiederum die Oberflächenladungen entsprechend verändert. Bei sehr schwacher Beschleunigungsspannung können diese die Anregungsintensität beeinflussen und so zu einer veränderten Lumineszenz führen.

Die ersten beiden Einflüsse kann man sehr gut mit einem normalen Elektronenmikroskop beobachten: Abbildung 3.4 zeigt dieselbe Probenoberfläche bei unterschiedlichen Beschleunigungsspannungen. Während bei hoher Beschleunigungsspannung die Oberflächenladungen keinen



(a) Defekte, 2,0 kV Beschleunigungsspannung

(b) Oberflächenänderung

Abbildung 3.5: Untersuchung von Defekten und Änderung der Oberfläche

Einfluss haben, erscheinen bei niedriger Beschleunigungsspannung die Bereiche in der Umgebung von Rissen und Defekten hell. Die Unterschiede zwischen beiden Bildern deuten sehr auf das Vorhandensein veränderter Oberflächenladungen in den durch Risse relaxierten Bereichen hin. Eine Messung bei niedrigerer Beschleunigungsspannung ist aufgrund einer geringeren Eindringtiefe empfindlicher für Oberflächeneffekte. Ein heller Bereich bedeutet entweder eine größere Strahlintensität oder dass mehr Sekundärelektronen die Probe verlassen können. Letzteren Effekt könnte man durch eine ähnliche Messung mit einem *back scattered electron detector* ausschliessen, da rückgestreute Elektronen eine wesentlich höhere Energie besitzen und sich nicht so leicht durch Oberflächenladungen ablenken lassen. Führt man eine Kathodolumineszenzmessung an dieser Probe durch, können sich durch unterschiedliche Oberflächenladungen Unterschiede in der Anregungsleistung ergeben. Dieser Effekt ist umso stärker, je niedriger die Beschleunigungsspannung ist. Gerade aber eine niedrige Beschleunigungsspannung wird für Messungen mit hoher lateraler Auflösung benötigt. In Abbildung 3.5 (a) kann man unterschiedliche Typen von Defekten beobachten. Defekte erscheinen hier als dunkle Punkte. Der breite helle Streifen ist der vertikal gewachsene Bereich einer ELOG-Struktur, der eine hohe Defektdichte aufweist. Auch über und unter diesem hellen Streifen sind einige Defekte vorhanden, jedoch sind nur wenige von ihnen von einem kreisförmigen hellen Bereich umgeben. Dies deutet auf unterschiedliche Defekttypen hin. In Bild (b) ist der Einfluss des Elektronenstrahls auf die Oberfläche zu erkennen: die selbe Stelle wurde vorher mit einer etwas höheren Auflösung untersucht, der während dieser Zeit vom Elektronenstrahl abgerasterte Bereich erscheint im Bild dunkler. Die Auswirkung des Elektronenstrahls bleibt im Vakuum des Elektronenmikroskops erhalten. Erst nach einem Ausbau der Probe erscheint die Fläche wieder gleichmäßig. Detaillierte Untersuchungen dieses Effektes wurden in der Doktorarbeit von O. Gfrörer [90] durchgeführt. Änderungen der Oberflächenladung können bei InGaN Quantenfilmen einen Einfluss auf den Bandverlauf im Quantenfilm haben. Dadurch wird eine Kathodolumineszenzmessung ebenfalls beeinflusst.

Aus diesen genannten Gründen sind orts aufgelöste Kathodolumineszenzmessungen an GaN-Proben relativ schwierig zu interpretieren, da der Einfluss von Oberflächenladungen sowie die Beeinflussung der Probe durch die Messung an sich nur schwer abzuschätzen sind.

Das Messen mit dem optischen Nahfeldmikroskop erkauft man sich mit einer aufwendigen Spitzenpräparation sowie dem Auftreten probentopologiebedingter Artefakte.

Kapitel 4

Integration und Weiterentwicklung des SNOM

Ziel war es, ein zuverlässig funktionierendes optisches Nahfeldmikroskop zu bekommen, das in der Lage war, während eines einzigen Scans an jeder Stelle der Probe ein komplettes optisches Spektrum aufzunehmen. Um dieses Ziel zu erreichen, musste nach dem Kauf der einzelnen Komponenten noch viel Arbeit investiert werden: Weder die Abstandsregelung war verwendbar, noch standen Fasern zur Verfügung, die für den Wellenlängenbereich < 400 nm geeignet waren. Ebenfalls nicht vorhanden war eine Korrelation zwischen aufgenommenen optischen Spektren und der aktuellen Scanposition. Dieses Kapitel beschreibt die Änderungen und Erweiterungen, die notwendig waren, um die routinemäßige Funktion sicherzustellen und wirklich Forschung damit betreiben zu können. Die hier beschriebenen Erweiterungen stellen einen Hauptteil dieser Arbeit dar.

4.1 Aufnahme der Spektroskopie-Informationen

Dieser Abschnitt ist wichtig für denjenigen, der die Genauigkeit der Korrelation von Topographie und Spektroskopieinformation beurteilen will. Da es hier um Hard- und Softwaredetails geht, mag der messtechnisch nicht so interessierte Leser getrost zum nächsten Abschnitt 4.2 auf Seite 38 wechseln.

Gehen wir davon aus, dass bei einem Scanvorgang an jedem Punkt der Oberfläche ein Spektrum aufgenommen werden soll, entspricht dies bei einem recht kleinen Oberflächenraster von 128×128 Punkten bereits einer beeindruckenden Menge von 16384 Spektren. Diese Spektren müssen in einem Zeitraum aufgenommen werden, während dem man den Scanvorgang noch als stabil betrachten kann. Es hat sich dabei herausgestellt, dass bei Scanzeiten $> \text{ca. } 30$ min die Qualität der Scans aufgrund verschiedener Driftvorgänge absinkt und das Erhalten eines einwandfreien ungestörten Scans relativ selten wird. Um in diesem Zeitrahmen zu bleiben, darf die Zeitspanne, in der die optische Integration, Übermittlung der Daten an den Steuerungsrechner, Abspeicherung der Daten und Auslösen einer neuen optischen Integration nicht länger als etwa 100 ms betragen. Glücklicherweise waren wir mit der neu erworbenen CCD-Kamera in der Lage, eine derart hohe Ausleserate zu erreichen.

Nach kurzer Zeit wurde deutlich, dass der in das System integrierte Shutter nicht für derart hohe Spektrenraten geeignet war, er stellte nach relativ kurzer Zeit seine Funktion ein. Wiederum glücklicherweise gab es jedoch einen nicht dokumentierten Betriebsmodus der Kamera, der

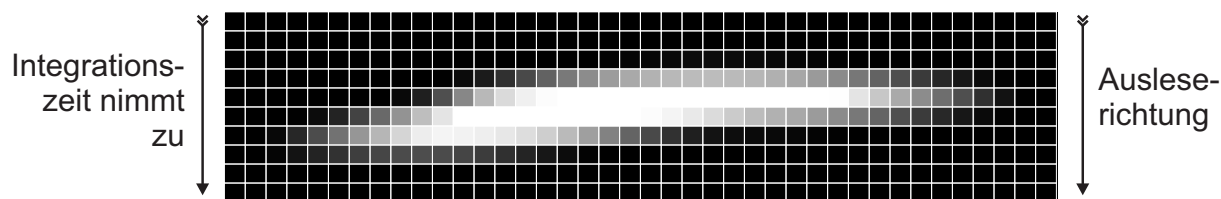


Abbildung 4.1: Spektrale Verschiebung bei offenem CCD-Shutter: Hat die beleuchtete Fläche auf dem CCD-Element die hier gezeigte Form, ergibt sich bei offenem Shutter eine spektrale Verschiebung nach links

den Betrieb mit permanent offenem Shutter ermöglichte. Dies erkauft man sich durch folgende Nachteile:

- Die Integrationszeit ist in diesem Betriebsmodus nicht mehr explizit einstellbar sondern ergibt sich aus der Zeitdifferenz zwischen zwei Auslesevorgängen. Da diese Zeitdifferenz leicht mit der momentanen Prozessorlast des Steuerungsrechners skaliert, müssen besondere Maßnahmen ergriffen werden, um diesen Fehler wieder herauszurechnen. Dies ist jedoch problemlos möglich (siehe Abschnitt 5.3.1 auf Seite 64)
- Der Auslesevorgang der Kamera benötigt mit der internen Abtastfrequenz von 2 MHz etwa 65 ms. Da der Shutter während dieser Zeit offen ist, erfolgt die Integration des Signals auch während des Auslesevorgangs. Da beim Auslesen eines CCD-Elements die einzelnen Pixelladungen zeilen- und spaltenweise verschoben werden, befinden sich die jeweiligen Pixelladungen kurzzeitig nicht an ihrem Ausgangsort sondern werden während des Auslesens auch an den anderen Stellen weiter aufintegriert. Da bei der hier verwendeten CCD-Kamera die Zeilen zum Auslesen nach unten verschoben werden, besitzen die oberen Zeilen nach dem Auslesen auch Information der darunterliegenden Zeilen (siehe Abbildung 4.1). Schaltet man zwischen dem Betrieb mit und ohne Shutter hin und her, macht sich dies in einigen Fällen durch eine leichte Verschiebung des Spektrums bemerkbar, da die unteren Zeilen des CCD-Arrays beim Betrieb ohne Shutter dadurch etwas länger integriert werden als die oberen Zeilen.

Theoretisch könnte sich sogar bei leichter Änderung der Integrationszeit durch die wechselnde Prozessorlast eine leichte Verschiebung der Spektren ergeben, für den Fall, dass sich die in den oberen Zeilen detektierten Spektren etwas von den in den unteren Zeilen detektierten Spektren unterscheiden. Ein derartiges Verhalten konnte jedoch nie beobachtet werden.

Um die jeweilige Position des Scankopfes und das aktuell aufgenommene Spektrum miteinander korrelieren zu können, wurde zusammen mit der Firma DME eine Schnittstelle in deren existierendem Mess- und Auswertungsprogramm entwickelt, was sowohl den Austausch von Informationen über den aktuellen Scan ermöglicht, als auch erlaubt, die gemessenen Spektroskopiedaten mit in die Datei für die Topografieinformation zu integrieren. Die Aufnahme der Spektren wird gesteuert von einem Softwaremodul, das über diese Schnittstelle gestartet wird. Abbildung 4.2 zeigt dies schematisch.

Aus Geschwindigkeitsgründen wurde eine asynchrone Arbeitsweise des Spektroskopiemoduls gewählt. Dies bedeutet, ein separater Thread¹ läuft vollständig unabhängig vom eigentlichen Messprogramm und nimmt mit maximaler Geschwindigkeit über eine separate GPIB-

¹Ein *Thread* ist ein parallel zum Hauptprogramm laufender Programmteil, der auf den gleichen Speicherbereich

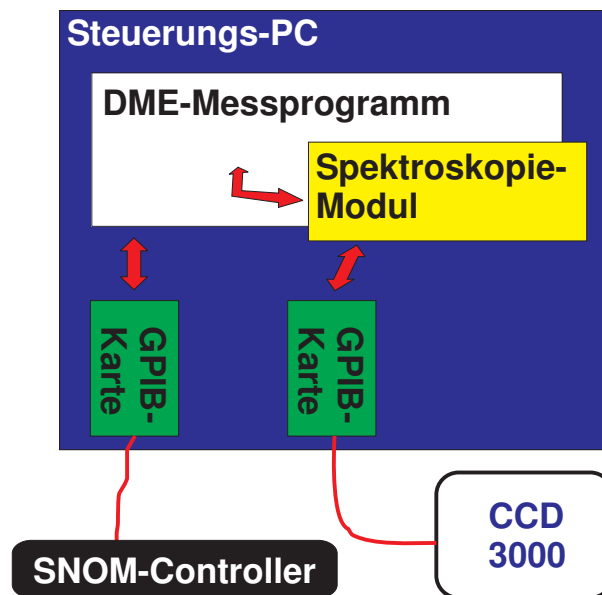


Abbildung 4.2: Aufbau SNOM-Steuerung

Karte Spektren auf. Diese werden nach Abschluss eines Scans auf die Positionen der entsprechenden Topographiepixel interpoliert.

Nun müssen noch die Spektren mit der Scankopfposition korreliert werden. Das Problem ist nur, selbst das Scanprogramm kennt die jeweilige aktuelle Position des Scankopfes nicht. Dazu wurde nun folgender Trick angewandt: Der Controller überträgt nach dem Scan einer Zeile die ermittelten Daten an die Messsoftware. Diese überträgt nach dem Empfang der Daten ein Zeilenende-Signal an das Spektroskopiemodul. Während des Scanvorgangs werden sowohl alle Zeitpunkte, an denen ein Spektrum aufgenommen wurde und alle Zeitpunkte, an denen ein Zeilenende-Signal angekommen ist, gespeichert und daraus im Nachhinein jedes Spektrum einem oder mehreren Topographiepixeln zugeordnet. Dies funktioniert genau dann, wenn wir davon ausgehen, dass sich der Scankopf zwischen zwei Zeilenende-Signalen mit gleichmäßiger Geschwindigkeit auf einer Zeile genau einmal hin und wieder zurück bewegt hat. Die Ermittlung der jeweiligen Zeitpunkte erfolgt mit der Systemuhr des Steuerungsrechners, wodurch sich eine Genauigkeit besser als 55 ms ergibt (≈ 18.2 clock ticks / Sekunde).

Um keine Daten zu verschwenden, wurden anfangs die Spektren des Hin- und Rückweges den entsprechenden Pixeln zugeordnet und ein Mittelwert zwischen beiden Werten verwendet. Es stellte sich jedoch heraus, dass durch einen kleinen Zeitunterschied zwischen dem wirklichen Erreichen des Wendepunktes in einer Zeile und dem Erhalt der Zeilenendenachricht eine leichte Verschiebung auftrat, die sich durch die Mittelung negativ auf die Auflösung auswirkte. Insofern wurde dazu übergegangen, nur die Daten einer Richtung zu verwenden. Diese Verschiebung ist im übrigen unabhängig von der Scangeschwindigkeit, was bedeutet, dass die Übertragung der Daten im Controller nicht direkt am Wendepunkt der Zeile geschieht sondern in einem bestimmten Abstand davon. Eine derartige Verschiebung ist auch in den Topografiebildern, d.h. unabhängig vom Spektroskopiemodul, festzustellen, wenn man die Informationen von Hin- und Rückweg vergleicht. Für eine quantitative Analyse siehe Abschnitt 5.2 auf Seite 62.

Trotz dieser Nachteile hat sich diese Methode als sehr zuverlässig und unproblematisch

zugreifen kann wie das Hauptprogramm. Im Gegensatz dazu können zwei *Prozesse* normalerweise nicht auf die selben Speicherbereiche zugreifen.

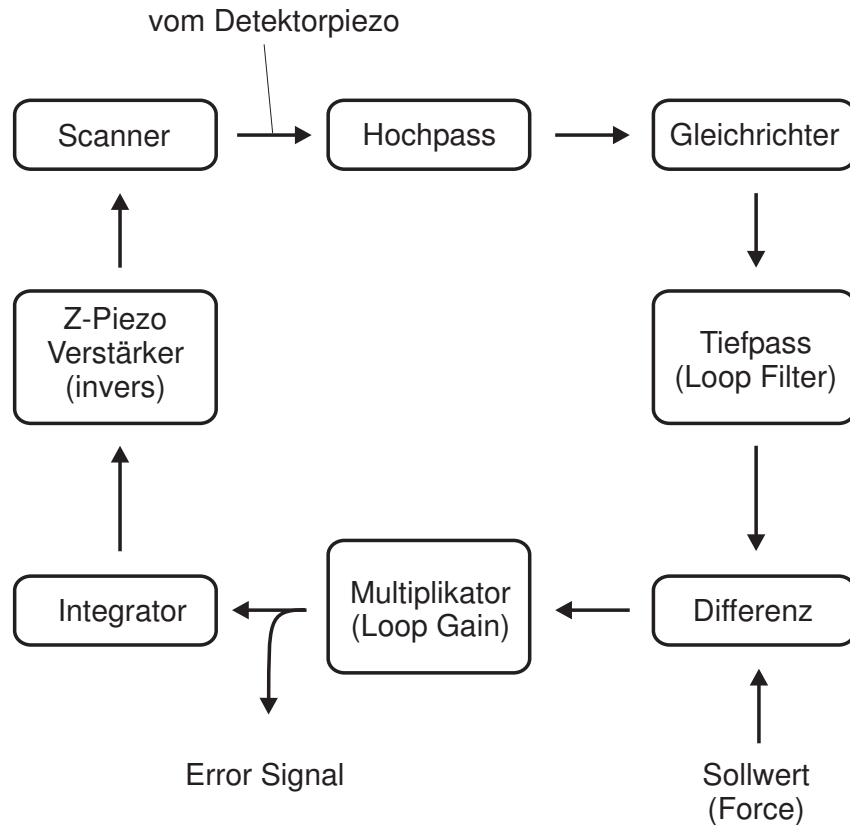


Abbildung 4.3: Abstandsregelung (Loop)

erwiesen (wie man auch an den Ergebnissen dieser Arbeit erkennen kann).

4.2 Korrektur des Annäherungsmechanismus

Der zum SNOM gehörige Controller wurde ursprünglich zur Steuerung von Rasterkraftmikroskopen bzw. Rastertunnelmikroskopen entwickelt. Die fehlende Anpassung an ein Scherkraftmikroskop wie das SNOM machte es zunächst unmöglich, mit der SNOM-Faser verwendbare Topografiebilder zu erhalten. Desweiteren bestand eine sehr hohe Wahrscheinlichkeit, die Faser bei der Annäherung an die Probenoberfläche abzubrechen.

Um diese Problematik zu verstehen, wird zunächst auf die grundlegende Funktionsweise der Abstandsregelung sowie die Unterschiede zwischen gewöhnlichem Rasterkraft- und Scherkraftmikroskop eingegangen.

4.2.1 Funktionsweise der Abstandsregelung

Abbildung 4.3 zeigt ein prinzipielles Blockschaltbild der Abstandsregelung in stark vereinfachter Form. Tiefpass, Integrator und Multiplikator bilden einen PI-Regler, der die Oszillationsamplitude auf einem vorgegebenen Sollwert (Force) hält und entsprechend die Spannung am Z-Piezo des Scanners einstellt. Dieser Regelkreis ist vollständig als analoger Schaltkreis im Controller implementiert. Wie jedes selbst regelnde System kann auch dieses anfangen zu schwingen. Um dies zu vermeiden, sind die Parameter *Loop Filter* und *Loop Gain* vom Scanprogramm her einstellbar. Werden Loop Filter oder Loop Gain zu gross gewählt, fängt das System

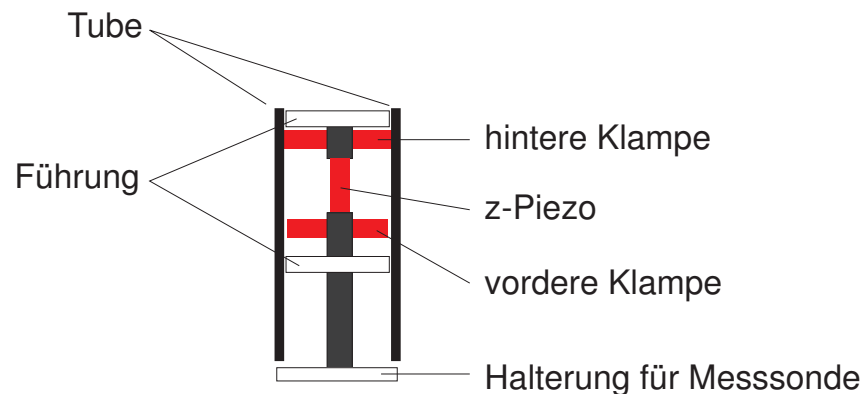


Abbildung 4.4: Aufbau eines Piezomotors

an zu schwingen. Wählt man die Parameter zu klein, reagiert das System sehr träge, und die Scangeschwindigkeit muss reduziert werden. Dies wirkt sich ebenfalls nachteilig beim Heranfahren der Faser an die Probe aus: Die Nähe der Probe wird über die Höhe des Error-Signals detektiert. Ein zu langsam reagierender Loop führt unweigerlich zu einer harten Berührung zwischen Faser und Probe.

Eine Glasfaser oder ein AFM-Cantilever kann manuell etwa bis auf 1 mm an eine Probenoberfläche herangefahren werden, ohne eine unabsichtliche Berührung zu riskieren. Ein derart großer Abstand kann durch die Verformung eines Piezokristalls nicht überbrückt werden, so dass hier eine andere Technik eingesetzt wird: Der Piezomotor. Abbildung 4.4 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Piezomotors. Der exakte Aufbau wird von DME nicht bekanntgegeben, ist jedoch vom Prinzip her gleich. Der Motor besteht aus dem z-Piezo für die eigentliche Bewegung in Richtung der z-Achse sowie zwei Klampen, ebenfalls Piezokristalle, die jeweils ein Ende des z-Piezos innerhalb einer Röhre, der sogenannten *Piezotube*, festhalten. Der Aufbau ermöglicht es, die Sondenhalterung in unserem Fall über eine Strecke von etwa 1,5 mm zu verschieben. Das Ausfahren des Motors geschieht folgendermaßen: Der z-Piezo ist durch eine angelegte Spannung komprimiert und die hintere Klampe ausgedehnt. Nun wird die Spannung am z-Piezo umgekehrt und der Kristall ausgedehnt. Daraufhin wird die vordere Klampe ausgefahren sowie die hintere gelöst. Nun wird die Spannung am z-Piezo wieder umgekehrt, wodurch sich der Kristall zusammenzieht. Danach wird die hintere Klampe ausgefahren und die vordere wieder gelöst. Die Halterung hat sich dann um einen Piezomotorschritt, d.h. den Längenunterschied zwischen komprimiertem und elongiertem z-Piezo, vorwärtsbewegt.

Auf diese Weise kann die Sondenhalterung vor und zurück gefahren werden, der Länge der Piezotube entsprechend. Ein Nachteil, der sich dabei ergibt, ist, dass der zurückgelegte Weg der Halterung unbekannt ist, da sich die Halterung bei jedem „Umklappen“ von sich aus ein Stück vor oder zurück bewegt. Diese ungewollte Bewegung ist, abhängig vom Scanner, in unserem Fall mehr als halb so gross wie der gesamte Längenunterschied zwischen komprimiertem und elongiertem z-Piezo und schwankt zudem noch relativ stark. Die Anzahl der Piezomotorschritte kann deshalb nicht in eine Weglänge zurückgerechnet werden.

Kommen wir nun zur Problematik bei der Verwendung des AFM-Controllers für das SNOM. Abbildung 4.5 zeigt eine Errorsignal-über-Zeit-Kurve des letzten Teils des Annäherungsvorgangs. Der Controller besitzt 3 Annäherungsgeschwindigkeiten: Gestartet wird mit der höchsten Geschwindigkeit. Erreicht das Errorsignal einen bestimmten Schwellwert, wird jeweils zur nächst niedrigeren Annäherungsgeschwindigkeit gewechselt. Der Übergang von der zweitlangsamsten zur langsamsten Geschwindigkeit findet im Diagramm etwa bei der Zeit 6 s

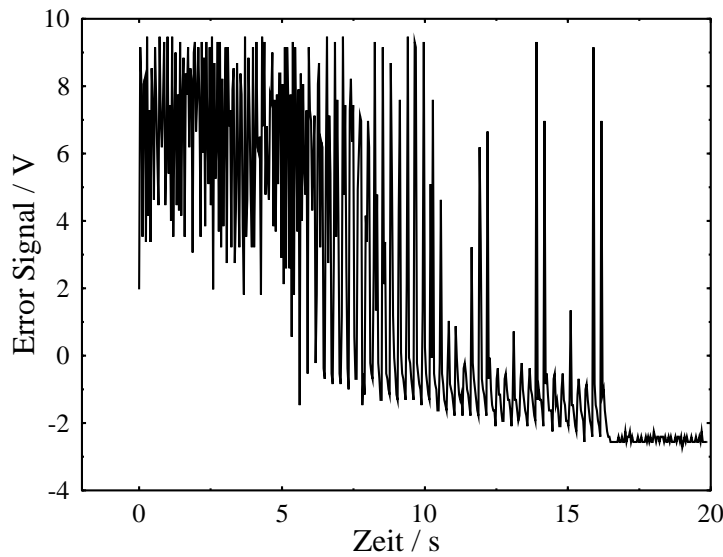


Abbildung 4.5: Cantileverannäherung beim AFM

statt. Von da an sind die einzelnen Piezomotorschritte als Oszillationen von etwa 3 Hz zu sehen (vorher sind sie schneller als die eingestellte Samplefrequenz des Oszilloskops und deshalb nur als Rauschen sichtbar). Die Probenoberfläche wird erreicht bei ca. 16,5 s. Abbildung 4.6 zeigt nun den gleichen Vorgang beim SNOM. Man beachte die Zeitskala, dargestellt sind hier nur die letzten 20 ms! Der Verlauf des Errorsignals ist vorher nahezu konstant, bis auf kleine Oszillationen, die wiederum durch die Piezomotorschritte verursacht werden. Der Controller hat dadurch keine Chance, das Erreichen der Probenoberfläche schon etwas vorher zu merken und zu einer geringeren Annäherungsgeschwindigkeit zu wechseln. Detektiert der Controller die Annäherung nicht innerhalb etwa einer Millisekunde, berührt die Faser mit hoher Sicherheit die Probenoberfläche.

Woher kommt nun dieser Unterschied? Bedenkt man, dass der Piezomotor bei jedem Schritt mehr als 100 nm (normalerweise etwa 700 nm) zurücklegt, erscheint es sehr verwunderlich, warum das AFM schon viele Piezomotorschritte (siehe Abbildung 4.5) vor Erreichen der Probenoberfläche, d.h. bei einem Abstand von mehreren Mikrometern, bereits etwas von der Probenoberfläche spürt. Die Ursache ist nicht genau bekannt, erscheint aber plausibel wenn man sich den Aufbau von SNOM und AFM-Detektor anschaut.

Die Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigen (nicht maßstabsgetreue) Prinzipskizzen von SNOM-Detektor (*SNOM probe*) und AFM-Detektor (*AFM probe*). Wichtig hierbei sind die Größenverhältnisse, die hier nur angedeutet werden können. Während des Scanvorgangs befindet sich beim SNOM die Faserhalterung in großer Entfernung von der Probenoberfläche, allein die Faserspitze ist sich sehr nahe an der Oberfläche. Beim AFM wird der Abstand zwischen Spitzenhalterung und Probenoberfläche von der Länge der Cantileverspitze bestimmt, die im allgemeinen in der Größenordnung weniger Mikrometer liegt. Es scheint hier somit eine Wechselwirkung zwischen Cantileverhalterung und Probenoberfläche zu geben, die einen Abstand von einigen Mikrometern weit reicht. Neben der mechanischen Wechselwirkung mit der Probenoberfläche wurden von verschiedenen Autoren noch elektrostatische Wechselwirkungen [91] sowie mechanische Wechselwirkungen mit auf der Probenoberfläche vorhandenen Verunreinigungen

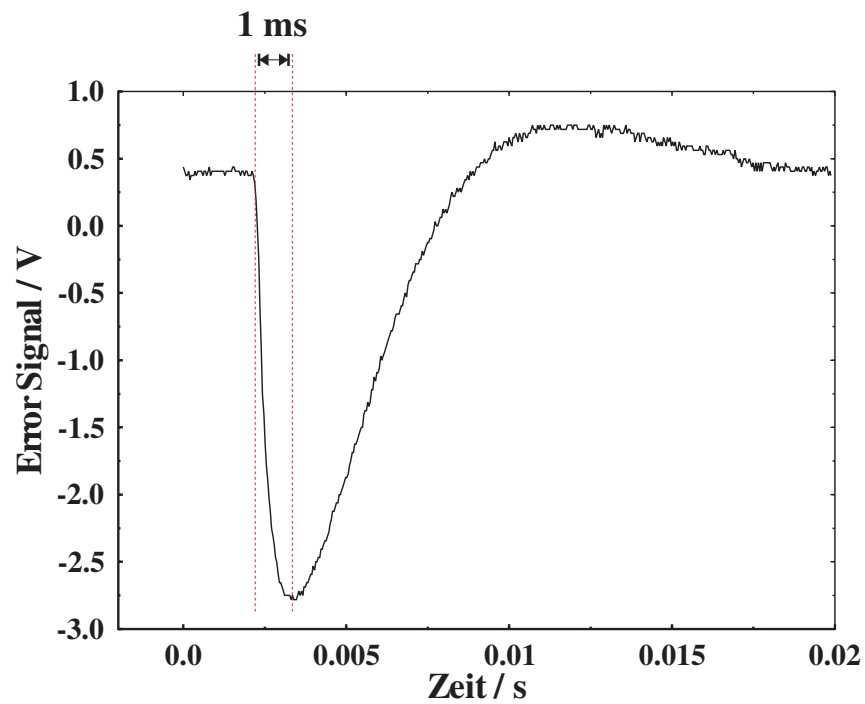


Abbildung 4.6: Glasfaserannäherung beim SNOM

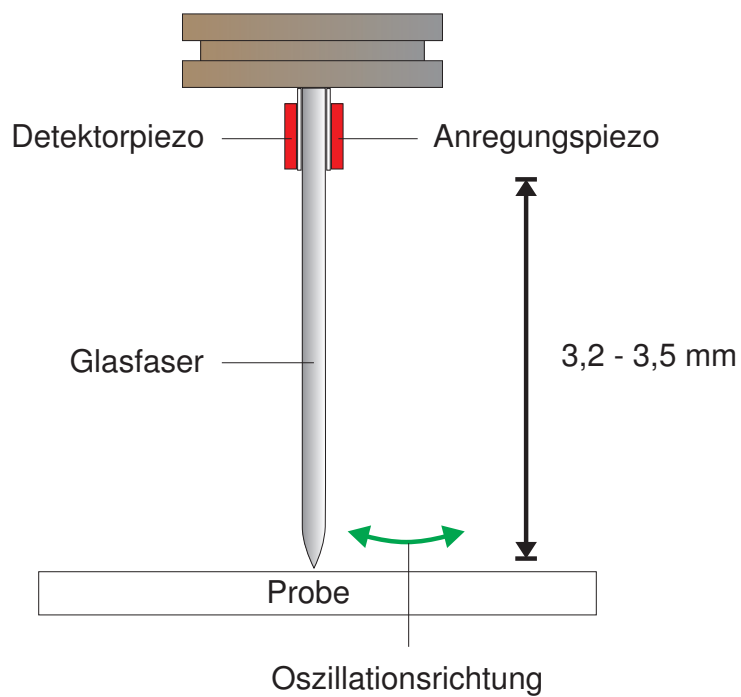


Abbildung 4.7: Prinzipskizze SNOM-Detektor

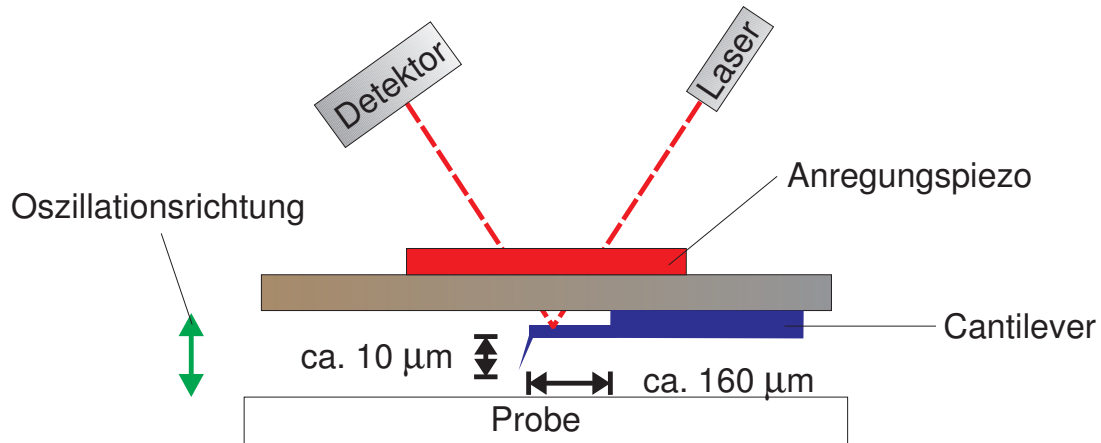


Abbildung 4.8: Prinzipskizze AFM-Detektor

[92, 93] beobachtet. Eine elektrostatische Wechselwirkung sollte von der Art des untersuchten Probenmaterials abhängen. Ein derartiges Verhalten wurde jedoch bei uns nicht beobachtet².

Einen weiteren Effekt bringt die Oszillationsrichtung. Die Dämpfung einer Oszillation parallel zur Probenoberfläche, wie sie beim SNOM vorliegt, ändert sich bei einer Änderung des Abstands zwischen Sonde und Probe wesentlich stärker als die Dämpfung einer Oszillation senkrecht zur Probenoberfläche. Letztere spürt die größte Dämpfung nur am unteren Umkehrpunkt der Schwingung. D.h. ein Scherkraftmikroskop sollte theoretisch wegen des besseren Signal-Rauschverhältnisses eine bessere Auflösung in z-Richtung besitzen als ein vertikal schwingendes Rasterkraftmikroskop. Die Oszillationsrichtung allein kann jedoch die langreichweitige Dämpfung beim AFM nicht erklären, da die Auslenkung des Cantilevers an der Spitze wesentlich kleiner sein muss als die Spitzenlänge selbst.

Ein genaueres Verständnis ist jedoch im Rahmen dieser Arbeit unnötig. Wichtig ist nur, dass der Annäherungsvorgang des Controllers gerade auf das Vorhandensein der langreichweitigen Dämpfung beim AFM angewiesen war, um ein schonendes Heranfahren der Sonde an die Probenoberfläche zu gewährleisten. Da die Apertur der Glasfaser bei jeder Berührung der Probenoberfläche mit Sicherheit zerstört wird, war eine Messung mit dem Controller im Originalzustand in keinem Fall möglich. Ein weiteres Problem war der Scanvorgang selbst: Durch die hohe Sensitivität der Scherkraftdetektion war ein Schwingen der Abstandsregelung nicht zu vermeiden, wodurch die Topographiebilder nur von sehr schlechter Qualität waren und bei zu starken Oszillationen sogar die Faser beschädigt wurde. Abbildung 4.9 zeigt ein typisches SNOM-Topographiebild vor der Controllermodifikation. Man erkennt starke Oszillationen. Das Bild ist zudem verwaschen, was beim Scannen mit einer stumpfen Faserspitze verursacht wird.

Um diese Probleme zu verringern, wurden andere Tiefpassfilter in der Abstandsregelung eingebaut. Glücklicherweise verfügte der Controller bereits über 3 unbenutzte, softwaremäßig auswählbare Filterstufen, die im normalen Betrieb nicht verwendet wurden. Neben den bereits vorhandenen Filtern mit 30 Hz, 10 Hz und 3 Hz konnten nun auch langsamere Filter mit 1 Hz, 0,3 Hz und 0,1 Hz ausgewählt werden. Die Beibehaltung der schnelleren Filter ermöglichte weiterhin die Verwendung als AFM Controller. Desweiteren wurde die Verstärkung des Loops verringert, um der höheren Sensitivität der Scherkraftdetektion entgegenzuwirken.

²Eine weitere Möglichkeit, die probenunabhängig ist, wäre ein Einfluss der Dicke des Luftpolsters zwischen Cantilever und Probe auf die Resonanzfrequenz des Probenhalter-Cantilever-Systems. Dies könnte ein Scanvorgang in einem evakuierten Gefäß klären.

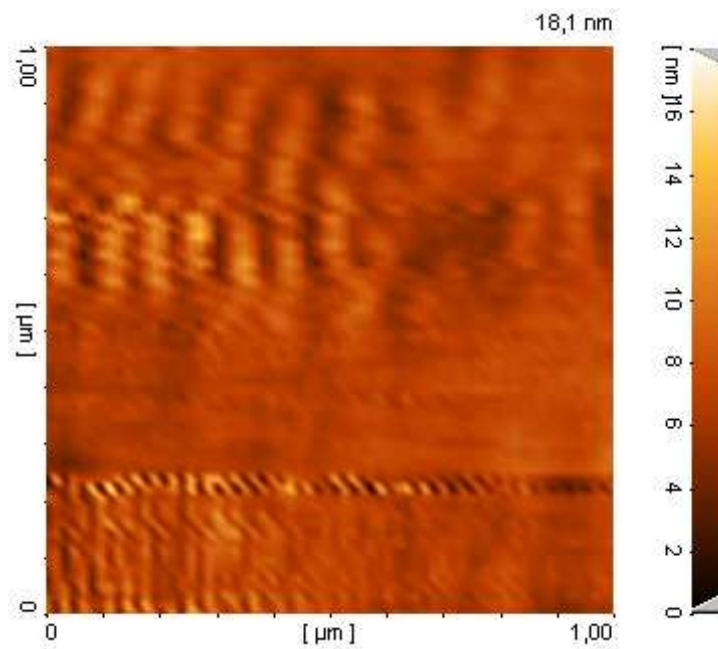


Abbildung 4.9: Typisches Topographiebild des SNOMs vor der Controllermodifikation

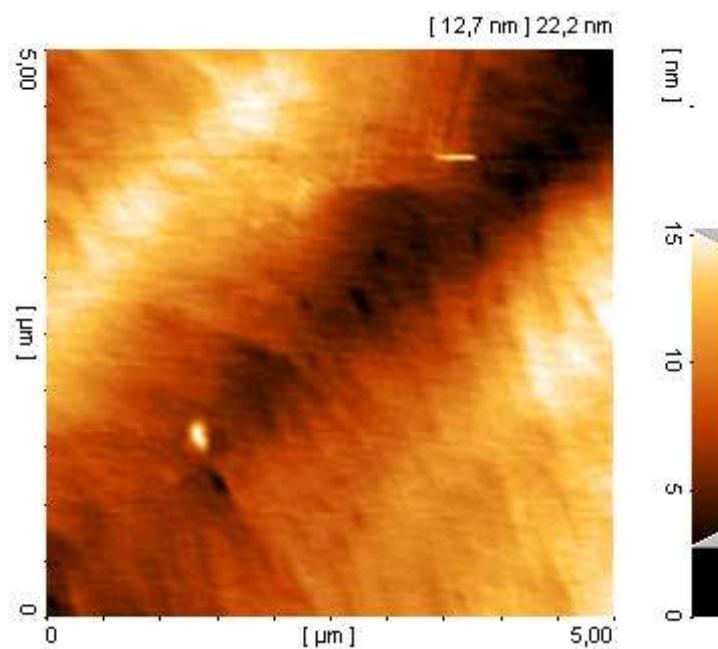


Abbildung 4.10: Topographiebild des SNOMs nach der Controllermodifikation (Faser ohne Aluminiummantel als Detektor)

und ein Schwingen der Abstandsregelung zu vermeiden. Als dritte Maßnahme wurde die Annäherungsgeschwindigkeit insgesamt verringert, um eine Berührung zwischen Faser und Probenoberfläche auszuschließen. Die letzten beiden Korrekturen konnten aufgrund einer hohen Flexibilität des Controllers durch Änderungen im dessen Mikroprogramm bzw. der Scansoftware bewerkstelligt werden. Diese Modifikationen wurden in Dänemark zusammen mit DME durchgeführt und in die Serienfertigung für zukünftige SNOM-Controller übernommen.

Abbildung 4.10 zeigt ein Topographiebild einer GaN-Oberfläche, das nach der Modifikation des Controllers gemessen wurde. Man erkennt die einzelnen Atomlagen auf der Oberfläche sowie kleine Löcher, höchstwahrscheinlich Durchstoßpunkte von Versetzungen.

4.3 Entwicklung eines Faserhalters

Die von der Herstellerfirma gelieferten Glasfasern waren nur in einem Wellenlängenbereich > 400 nm geeignet. Um eigene Glasfasern verwenden zu können, mussten diese in einen einmal verwendbaren Faserhalter eingeklebt werden. Für die Herstellung von fünf Faserhaltern musste man mit einem Zeitaufwand von etwa einem halben Tag rechnen, bei hohem Risiko, dass eine später eingeklebte Faser wegen vieler Bearbeitungsschritte zerstört wurde oder einer der Piezokristalle des Faserhalters nicht funktionierte. Um diese Zeit einzusparen und damit erst die Durchführung der vielen Optimierungsschritte bei der Faserspitzenherstellung zu ermöglichen, bestand die erste wesentliche Aufgabe in der Entwicklung eines Faserhalters, der mehrfach verwendet werden konnte.

Faserhalter und Faserspitze sind die beiden ausschlaggebenden Faktoren für ein korrektes Funktionieren der Abstandsregelung und damit für den Erhalt qualitativ hochwertiger Topografien und optischer Bilder. Ein guter Faserhalter zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

- Geringe Dämpfung der Faseroszillation und damit hoher Q-Faktor
- Wenige Eigenfrequenzen, um das Auffinden der Faserspitzenresonanz zu vereinfachen
- Hohe Stabilität
- Problemlose Montage der Fasern, um das Risiko der Beschädigung der Faserspitze möglichst gering zu halten

Der Q-Faktor beschreibt die Überhöhung der Oszillationsamplitude im Resonanzfall einer erzwungenen gedämpften Schwingung (siehe z.B. [92]). Er ist definiert als:

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} \quad (4.1)$$

ω_0 steht hierbei für die Resonanzfrequenz und $\Delta\omega$ gibt die Breite des Resonanzpeaks bei $1/\sqrt{2}$ der maximalen Amplitude an.

Abbildung 4.11 zeigt das Prinzip des alten Faserhalters. Dieser hat den Vorteil eines hohen Q-Faktors, es kann jedoch nur einmal eine Faser eingeklebt werden. Der Halter besitzt 9 Stellen, an denen die Piezokristalle oder Drähte mittels eines leitfähigem Zwei-Komponenten-Klebers unter einem Mikroskop eingeklebt werden müssen. Die Aushärtung des Klebers erfolgt in einem Heizofen. Für die Herstellung eines Halters sind etwa 3 Heizvorgänge nötig. Das Einkleben der Faser erfolgt mit dem gleichen Zwei-Komponentenkleber. Nach dem Zusammenbau

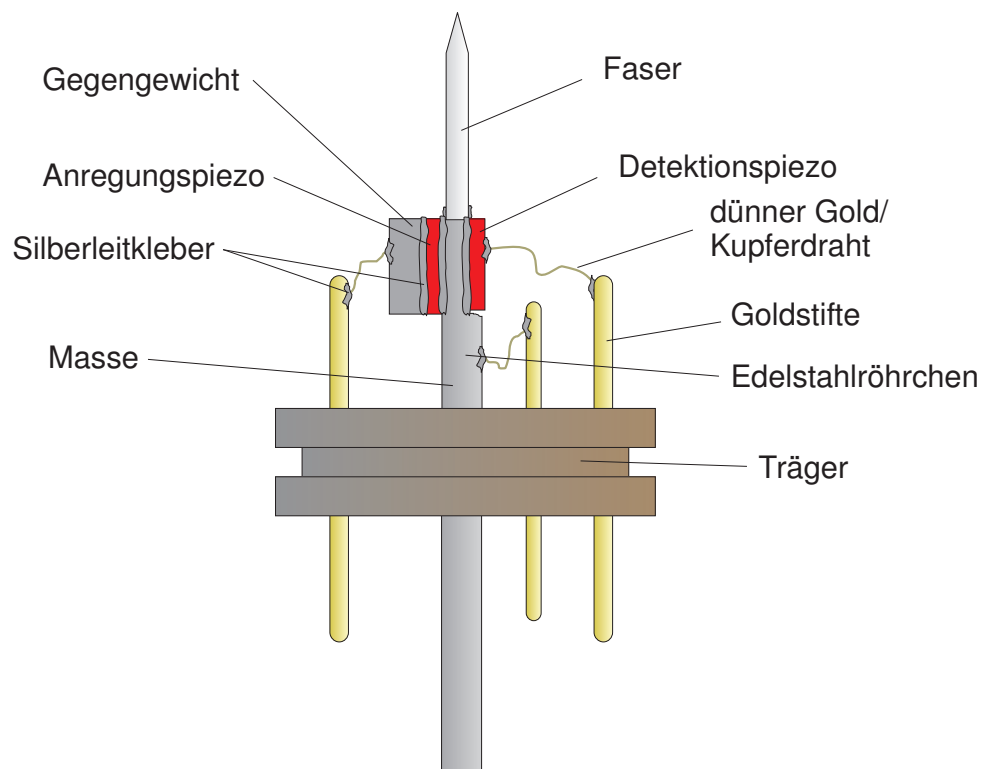


Abbildung 4.11: Alter Einweg-Faserhalter

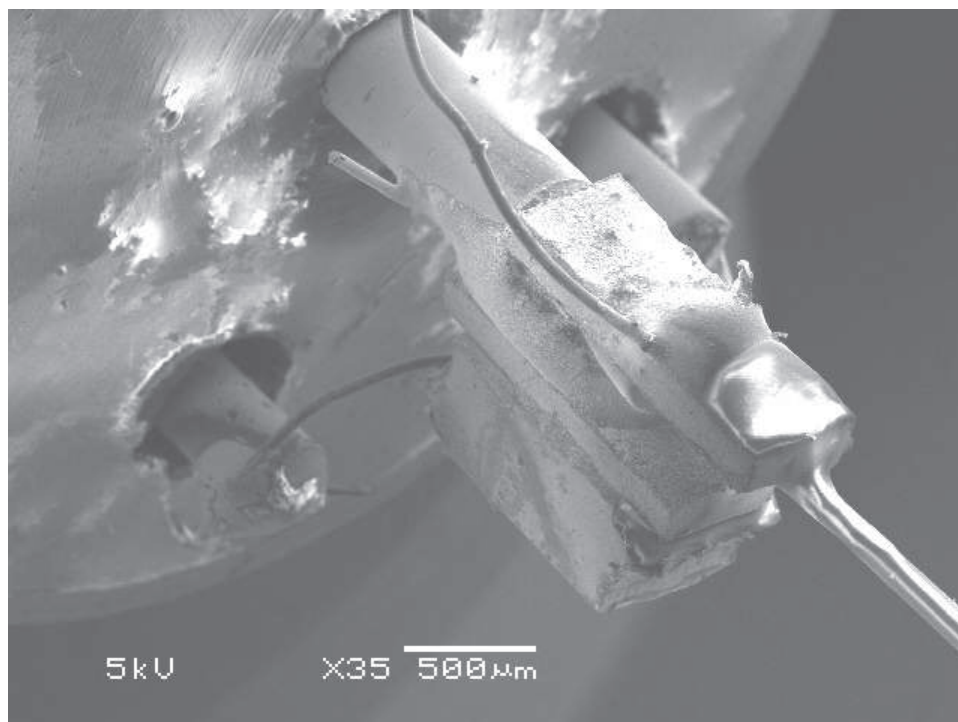


Abbildung 4.12: Elektronenmikroskopaufnahme des alten Faserhalters

eines Halters besteht eine große Wahrscheinlichkeit, dass durch überschüssigen Klebstoff die Vor- und Rückseite eines Piezokristalls kurzgeschlossen sind. In so einem Fall kann der Halter inklusive der eingeklebten Faser nicht mehr verwendet werden, da der Klebstoff sich praktisch nicht mehr lösen lässt. Wie aus der Elektronenmikroskopaufnahme hervorgeht (Abbildung 4.12), wird die Faser beim Einkleben vollständig vom Klebstoff umflossen und lässt sich unter keinen Umständen mehr herauslösen.

Die vielen Herstellungsschritte als auch eine hohe Fehlerquote machen diese Art von Faserhalter ungeeignet für die Durchführung von Versuchsreihen zur Faseroptimierung, da dazu möglichst viele Fasern in möglichst kurzer Zeit möglichst zuverlässig überprüft werden müssen.

Folgende Erkenntnisse lagen dem neuen Faserhalter zu Grunde:

- Es muss berücksichtigt werden, dass das ganze System, bestehend aus Faserhalter und Faser, schwingt und zusammen bestimmend für die Resonanzfrequenz ist. Die Verwendung eines zu weichen Materials wie z.B. Teflon als Träger schlägt fehl, da der Halter in diesem Fall die Schwingungsenergie teilweise absorbiert. Ebenso hat die Eigenfrequenz des Halters einen Einfluss auf die Resonanzfrequenz sowie die Einstecktiefe des Halters in den Scankopf.
- Eine allein mechanische Fixierung der Faser, was ein nachträgliches Verändern der Faserlänge und damit eine Anpassung der Resonanzfrequenz ermöglichen würde, erwies sich als aussichtslos. Da Anregungs- und Detektionspiezokristall sehr klein sind, muss ein guter mechanischer Kontakt zwischen allen Komponenten vorhanden sein, was in den Experimenten nur mit einem Klebstoff erreicht werden konnte. Ebenso muss eine mechanische Halterung sehr leicht und klein sein, um die hochfrequenten Schwingungen übertragen zu können.

Abbildung 4.13 zeigt eine Zeichnung des neuen Faserhalters. Grundgedanke des neuen Halters ist die Verwendung zweier unterschiedlicher Klebstoffe. Der Detektorpiezo wird nun nicht mehr auf die Faser aufgeklebt sondern ebenso wie der Anregungspiezo direkt auf das Edelstahlröhrchen, so dass der zum Einkleben der Faser verwendete Klebstoff nicht mehr leitfähig sein muss. Da der Erregerpiezo direkt mit der Faser verklebt wird, ist kein Gegengewicht mehr nötig. Als Faser-Klebstoff wird Crystalbond 509 verwendet, ein Polymer mit einem Schmelzpunkt von 135°C. Dieser Klebstoff ist hart genug, um die hochfrequenten Schwingungen mit geringer Absorption zu übertragen und lässt sich mittels Aceton wieder restlos entfernen. Zum Einkleben der Faser wird der Klebstoff erhitzt und zwischen die beiden Piezokristalle getropft. Nach ca. 1 Minute ist der Kleber erkaltet, und der Halter kann verwendet werden (siehe Abbildung 4.14). Zum Lösen der Faserverbindung wird der Halter einige Minuten in Aceton gelegt.

Auf diese Weise können sehr effizient Versuche zur Faseroptimierung durchgeführt werden. Die neuen Faserhalter lassen sich etwa ebenso schnell herstellen wie die einmal verwendbaren Faserhalter. Das Montieren der Fasern gelingt jedoch in einem Bruchteil der Zeit. Das Konzept dieses Faserhalters wurde von DME in die Produktpalette übernommen.

4.3.1 Frequenzgang des neuen Faserhalters

Die Auffindung der Resonanzfrequenz einer Faser im Mehrweg-Faserhalter hat sich als etwas schwieriger als beim Einweg-Faserhalter herausgestellt. Beim Einweg-Faserhalter ergaben sich eindeutige Resonanzfrequenzen im Bereich von 10 kHz bis 20 kHz bei Q-Faktoren von 100 bis 500. Abbildung 4.15 zeigt den Frequenzgang des neuen Faserhalters mit montierter Faser im

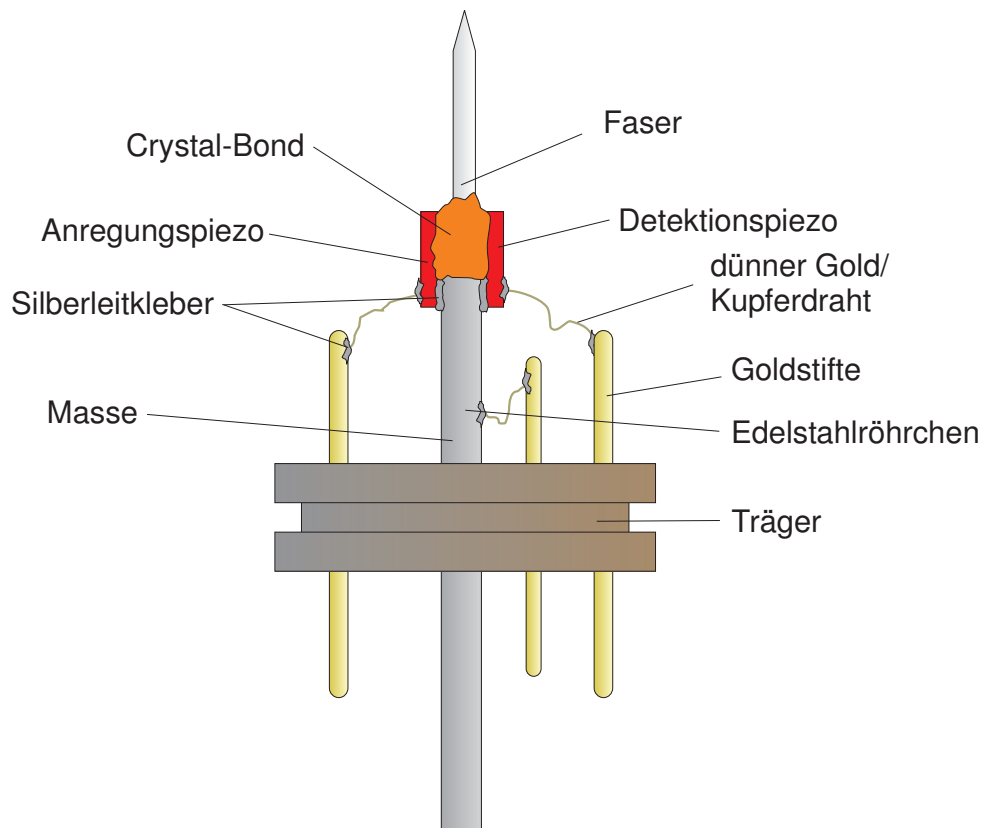
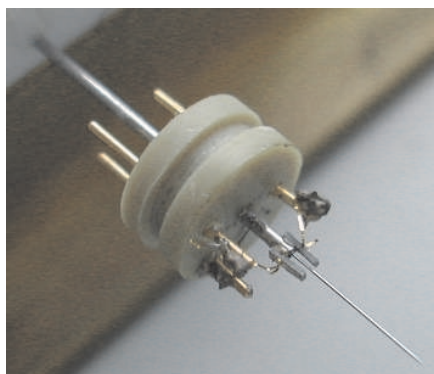
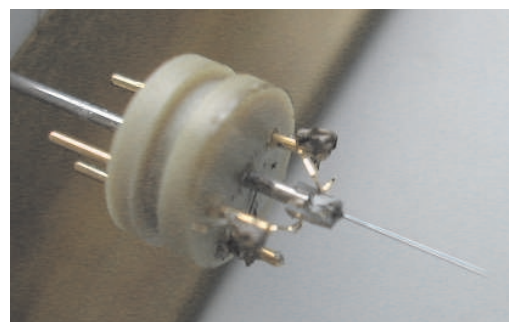


Abbildung 4.13: Neuer Mehrweg-Faserhalter



a)



b)

Abbildung 4.14: Faser Montage, a) Vor dem Einbringen und b) nach dem Einbringen des Faser-Klebstoffs

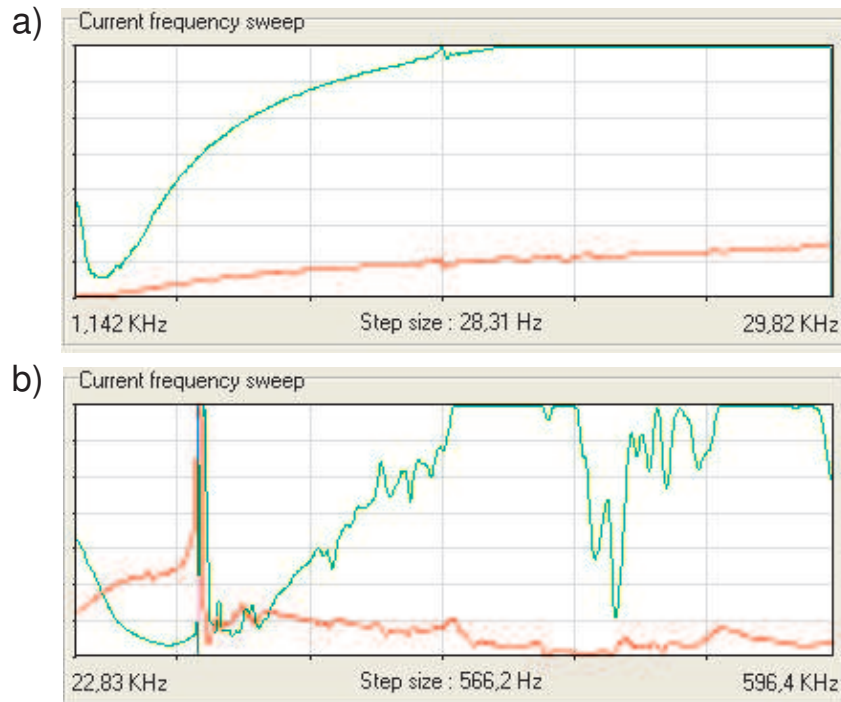


Abbildung 4.15: Frequenzgang mit montierter Faser, a) niedriger Frequenzbereich, b) hoher Frequenzbereich; die grüne Kurve gibt die Phasenverschiebung, die rote Kurve die Oszillationsamplitude an

niedrigen und hohen Frequenzbereich des Controllers. Im niedrigen Frequenzbereich erscheinen drei gerade so erkennbare Peaks mit allesamt niedrigen Q-Faktoren von etwa 30. Im hohen Frequenzbereich ist ein starker Resonanzpeak mit einem Q-Faktor von ebenfalls um die 30 und mehrere kleine Peaks erkennbar. Es hat sich herausgestellt, dass für eine vernünftig funktionierende Abstandsregelung Peaks mit Q-Faktoren von etwa 50 verwendet werden müssen.

Um die Eigenfrequenz der Faser zu finden, ist es am einfachsten, die Faseroszillation künstlich zu dämpfen, z.B. durch Berühren der Faser von der Seite mit einem Stück Draht, und die Frequenzgänge erneut aufzunehmen. Abbildung 4.16 zeigt die Frequenzgänge mit gedämpfter Faseroszillation. Die blauen Pfeile geben die Stellen an, an denen Resonanzpeaks verschwunden sind. Der im niedrigen Frequenzbereich bei ca. 15 kHz verschwundene Peak kennzeichnet die Grundfrequenz der Faser. Durch Messung der Frequenzgänge ohne montierte Faser konnte herausgefunden werden, dass die anderen zwei Peaks durch die Eigenschwingungen der beiden Piezokristalle verursacht werden. Der starke Resonanzpeak im hohen Frequenzbereich ist nahezu gleich hoch bei gedämpfter Faseroszillation, wird also durch den Halter selbst verursacht. Die Q-Faktoren der beiden von der Faser stammenden Peaks im hohen Frequenzbereich liegen im Bereich von 200 und sind damit für die Scanvorgänge verwendbar. Abbildung 4.17 zeigt einen Ausschnitt des Frequenzspektrums mit den beiden verwendbaren Frequenzen. Es hat sich gezeigt, dass die Frequenzgänge bei allen Faserhaltern dieses Konstruktionsprinzips ähnlich sind. Die Q-Faktoren scheinen umso größer zu werden, je näher diese beiden Frequenzen bei der starken Resonanz des Halters liegen.

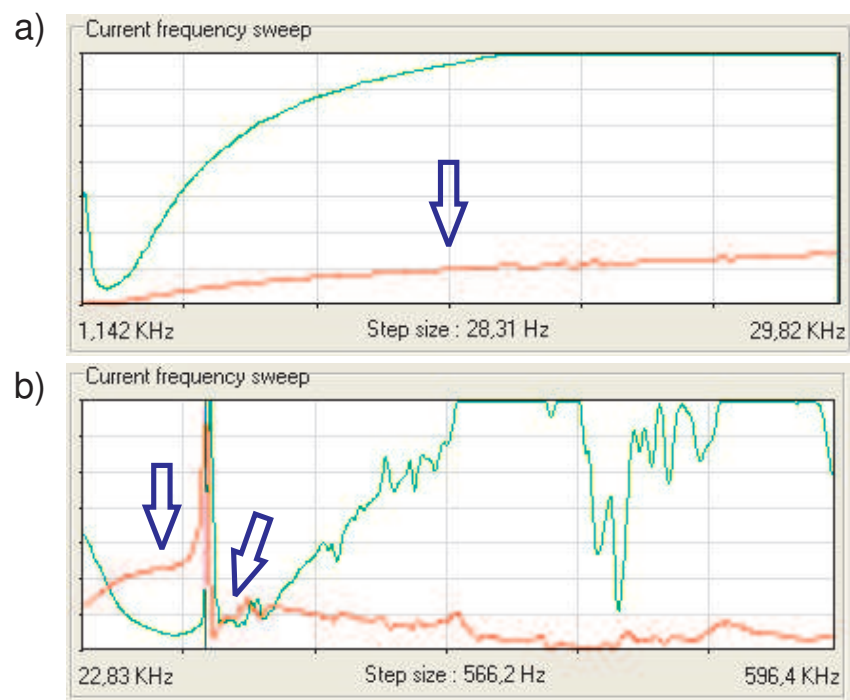


Abbildung 4.16: Frequenzgang mit montierter Faser, Faseroszillation gedämpft; a) niedriger Frequenzbereich, b) hoher Frequenzbereich

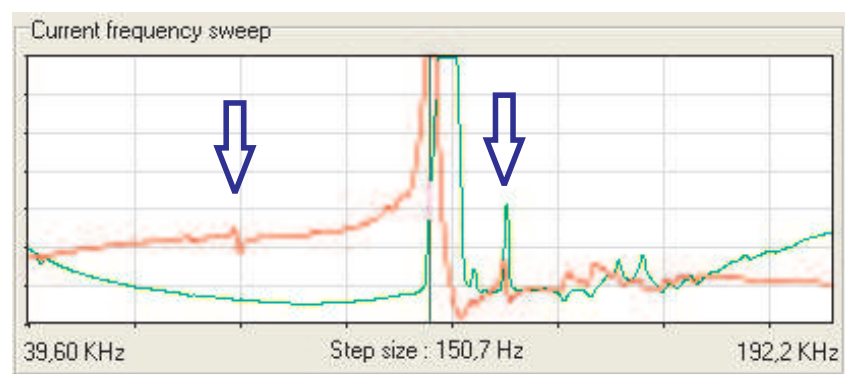


Abbildung 4.17: Verwendbare Frequenzen des neuen Faserhalters

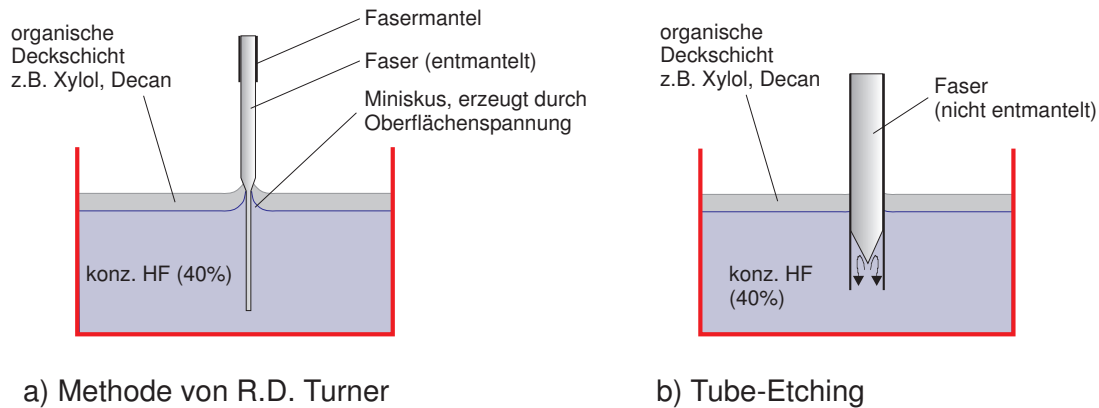


Abbildung 4.18: Nass-chemisches Ätzen von Glasfaserspitzen

4.4 Herstellung von Faserspitzen

Die optische Auflösung des SNOMs hängt einzig und allein von der Apertur der verwendeten Faser ab. Ein routinemäßig ablaufender Herstellungsprozess für Faserspitzen, der zu reproduzierbar guten Ergebnissen führt, ist essentiell für die Verwendung des SNOMs als Werkzeug.

Die älteste Technik zur Faserspitzenherstellung ist das Ziehen einer Spitze bei gleichzeitigem Erhitzen [94, 95]. Diese Methode hat die Vorteile einer automatischen Aperturbildung, so dass ein Bedampfen der Faser nicht unbedingt notwendig ist [77]. Das liegt daran, dass beim Ziehen der Faser der Kern ebenfalls zur Spitze hin verkleinert wird und so automatisch eine sehr kleine Apertur bildet. Ein Problem entsteht jedoch dadurch, dass unterhalb eines bestimmten Kerndurchmessers der Kern seine Wellenleitungseigenschaften verliert und sich dadurch der Transmissionskoeffizient der Faserspitze verringert als auch die Auflösung wieder schlechter wird [96]. Ein weiteres Problem ist die thermische Verspannung der gezogenen Faserspitze. Eine leichte Berührung mit der Probenoberfläche führt zum Zerspringen der Spitze.

Eine andere Möglichkeit zur Spitzenherstellung liegt im nass-chemischen Ätzen. Abbildung 4.18 zeigt die zwei gebräuchlichsten Methoden der nass-chemischen Spitzenherstellung. Methode a) wurde 1983 von einem gewissen D. R. Turner patentiert (US Patent 4,469,554). Diese besteht darin, eine entmantelte Glasfaser in konzentrierte Flusssäure (HF) zu tauchen. Durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bildet sich ein Miniskus an der Eintauchstelle der Faser aus. Mit abnehmendem Faserradius wird der Miniskus ebenfalls kleiner, so dass automatisch eine Spitze geätzt wird. Um eine scharfe Ätzkante zu erzielen und ein Verdampfen der HF zu verhindern, wird eine in HF unlösliche organische Deckschicht auf die HF gegeben, was ein Verdampfen der HF verhindert und zugleich über die Viskosität eine Einstellung der Höhe des Miniskus erlaubt. Eine Deckschicht geringer Viskosität (z.B. Xylol) führt zur Ausbildung eines kleinen Miniskus und damit zu einem großen Öffnungswinkel der Spitze. Eine Deckschicht höherer Viskosität führt zu kleineren Öffnungswinkeln und damit zu einer längeren Spitze [97]. Derartig hergestellte Fasern weisen einen größeren Transmissionskoeffizienten auf als gezogene Fasern. Abbildung 4.19 zeigt eine Elektronenmikroskopaufnahme einer mit der Turner-Methode geätzten Glasfaserspitze. Man erkennt eine relativ raue Oberfläche, die charakteristisch für derartig hergestellte Fasern ist. Da diese Rauigkeit schlecht für eine wohl definierte runde Apertur ist, kann man versuchen, diese im Nachhinein wieder glatt zu bekommen [98]. Eine weitaus elegantere Methode ist jedoch das Tube-Etching [99] (Abbildung 4.18 b)). Hierbei wird die Faser mit Mantel in konzentrierte HF getaucht. Durch eine Kapillarwirkung kriecht

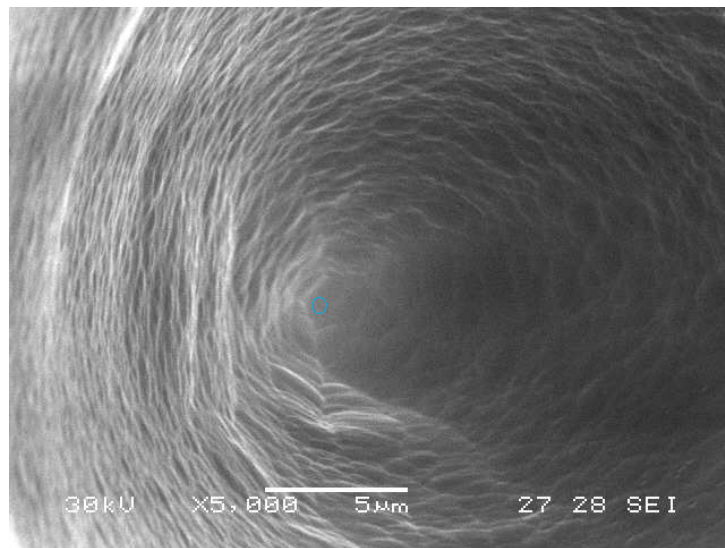


Abbildung 4.19: Spitze geätzt mit der Turner-Methode, Aufnahme schräg von vorn; der Kreis zeigt die Position der Spitze an

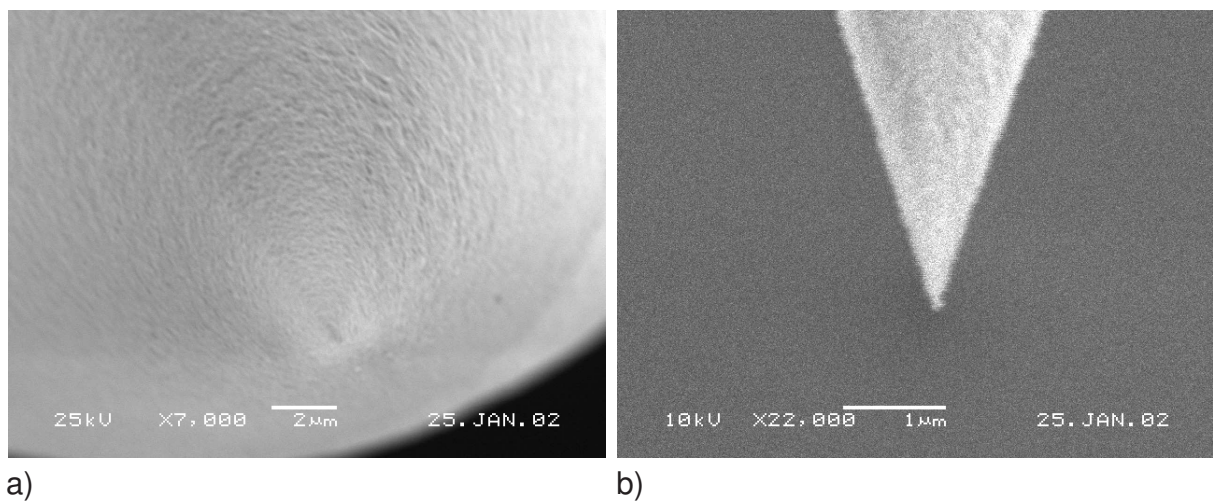


Abbildung 4.20: Spitze hergestellt mit Tube-Etching, a) Aufnahme schräg von vorn; b) Aufnahme von der Seite, elektrostatische Aufladung führt zu einem leichten Ausfransen des Faserbildes

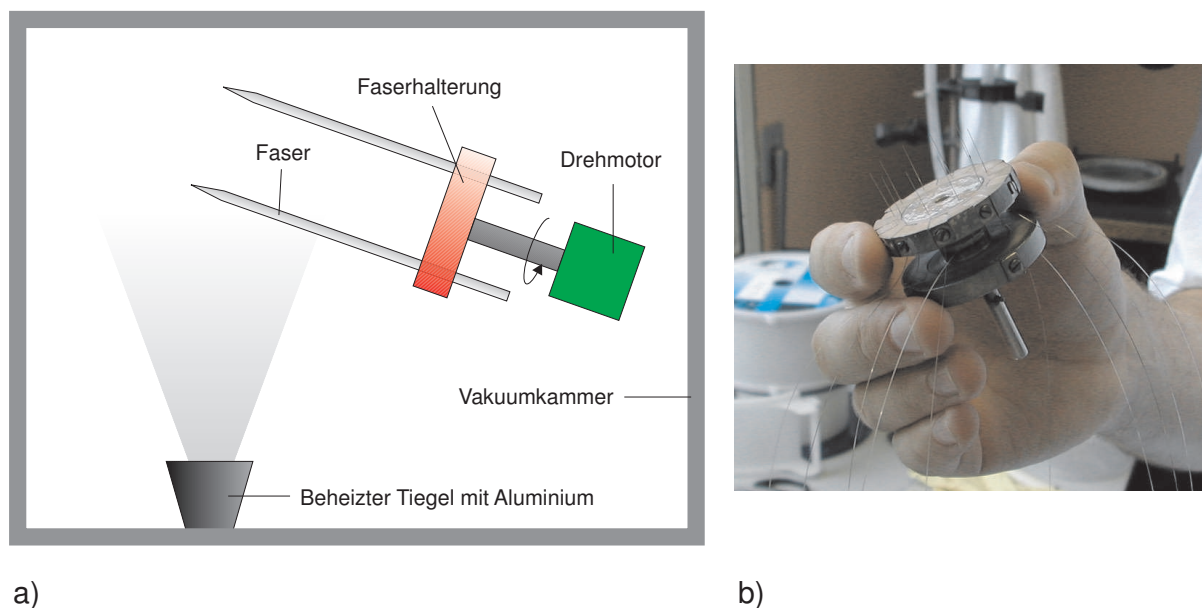


Abbildung 4.21: Bedampfen von Glasfasern, a) Aufbau zum Bedampfen von Glasfasern; b) Aufnahme des Faserhalters zum gleichzeitigen Ätzen und Bedampfen von 10 Glasfasern

die Flusssäure zwischen Faser und Mantel nach oben, wodurch ebenfalls eine Spitze entsteht. Da der Mantel Schutz vor äußeren Einflüssen während des Ätzvorgangs bietet, lassen sich hiermit wesentlich glattere Spitzen erzielen (siehe Abbildung 4.20). Aufgrund der Einfachheit und Zuverlässigkeit wurde das Tube-Etching-Verfahren für weitere Experimente gewählt. Da sich der Kern beim Ätzen im Gegensatz zur gezogenen Faser nicht zu Spitze hin verjüngt, ist es in unserem Fall unverzichtbar, die Faser nach dem Ätzen mit Metall zu bedampfen. Die Apertur wird dann durch ein möglichst kleines Loch im Metallmantel direkt an der Faserspitze gebildet. Zum Bedampfen wurden die Fasern in eine Aufdampfanlage eingebaut und unter Rotation mit Metall bedampft. Der Bedampfungswinkel wird dabei so gewählt, dass die Faserspitze etwas vom Tiegel weg zeigt um ein Zudampfen der Faserspitze zu verhindern (siehe Abbildung 4.21). Bei einer nicht zu spitzen Faser entsteht auf diese Weise ein Loch an der Faserspitze, dessen Durchmesser in der Größenordnung des Spitzenradius liegt. Elektronenmikroskopaufnahmen

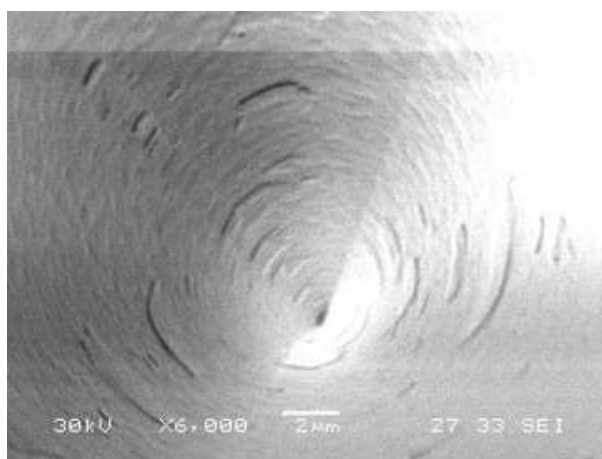


Abbildung 4.22: Bedampfte Glasfaser mit trügerischem Loch in der Mitte

(Abbildung 4.22) zeigten bei Schichtdicken > 150 nm in der Tat ein Loch in der Beschichtung an der Faserspitze. Die Schichtrauigkeit hat sich dabei als sehr unempfindlich gegenüber der Aufdampftrate erwiesen. Es wurden Aufdampfraten von Aluminium von 0,1 bis 20 nm pro Sekunde getestet.

Nachfolgende Scanversuche mit derartigen Fasern schlugen jedoch in jedem Fall fehl, was bedeutet, dass die Fasern auch an der Spitze vollständig mit Metall bedampft waren. Ebenfalls schlugen alle Versuche fehl, bei denen die Faser nicht mit Aluminium sondern mit weniger reflektivem Material wie Chrom o.ä. bedampft wurde. Um ein eventuelles Kriechen von Material während des Bedampfungs Vorgangs zu untersuchen, wurde eine abgeschnittene Glasfaser ebenfalls schräg von hinten mit 200 nm Aluminium bedampft. Um eine glatte Spaltfläche zu erzeugen, wurde die Glasfaser mit einem Fiber-Cutter zerschnitten. Abbildung 4.23 zeigt Elektronenmikroskopaufnahmen der Spaltfläche in verschiedenen Vergrößerungsstufen. Man erkennt, dass sich am Rand ein Aluminiumwulst und keine glatte Materialkante ausbildet. Es ist deshalb verständlich, dass Spitzen mit Radien von ≤ 10 nm leicht durch einen Wulst überdeckt werden können. Diese Schwierigkeit der Lochbildung am Faserende wird auch an zahlreichen existierenden Veröffentlichungen deutlich, in denen das Loch nach dem Bedampfen mit einem fokussierten Ionenstrahl erzeugt wird [100, 101]. Diese Techniken sind jedoch zu aufwendig für die Herstellung größerer Mengen an optischen Sonden.

Unsere Experimente führten zu folgendem Ergebnis: Es gibt zwei Methoden, um mittels Bedampfen direkt verwendbare optische Sonden zu erhalten:

- Eine Aluminiumschicht ist vollständig reflektierend ab einer Schichtdicke von etwa 10 nm. Bedampft man eine Faser mit einer Schicht nahe an dieser kritischen Schichtdicke, besteht eine hohe Wahrscheinlichkeit, eine Faserspitze mit kleiner Apertur zu erhalten. Erfolgreich waren Schichtdicken im Bereich 12 - 14 nm. Dieses Verfahren funktioniert nur bei sehr glatten Fasern, da ansonsten Löcher in dem dünnen Aluminiumfilm entstehen. Ein Bedampfen der Faser mit einer dickeren Schicht führte sofort zum Zudampfen der Faserspitze. Ein künstliches Abstumpfen der Faserspitze mittels Aufdampfen von SiO_2 unter der Aluminiumschicht brachte keine wesentliche Verringerung der Empfindlichkeit gegenüber einem Zudampfen der Spitze. Mit derartigen Spitzen konnten Auflösungen um die 100 nm erreicht werden. Die funktionierenden Spitzen wurden bei einem Bedampfungswinkel von 20° hergestellt (0° = Faser horizontal). Der Einbau der Funktion *Manual approach* in die DME Software machte jedoch eine andere Erzeugung der Apertur möglich:
- Die Faser wird mit einer Schichtdicke > 30 nm vollständig bedampft und in das SNOM

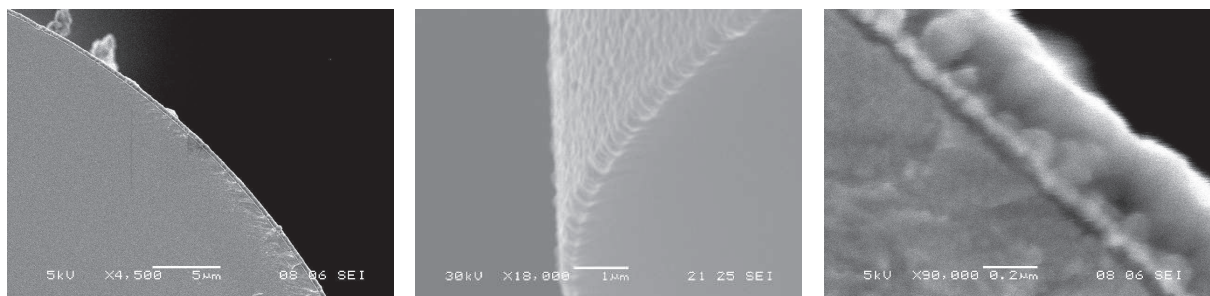


Abbildung 4.23: Aufdampfverhalten von Aluminium an einer stumpfen Faser: Man erkennt die Ausbildung eines Aluminiumwulstes.

eingebaut. Daraufhin wird die Faser mittels *Manual Approach* an die Oberfläche einer gut leuchtenden Testprobe herangefahren. Die Funktion *Force calibration* kann nun verwendet werden, um die Faserspitze leicht gegen die Probe zu drücken. Dazu wird der durchzufahrende Spannungsbereich des Z-Piezos auf 0-400V eingestellt und während des Drückvorgangs das optische Spektrum des SNOM-Signals beobachtet. Die Faser wird nun so oft gegen die Probenoberfläche gedrückt, bis das Probensignal stark genug ist.

Das zweite Verfahren besitzt den Vorteil, dass die Größe der Apertur unabhängig vom Ätz- oder Bedampfungsvorgang durch die Häufigkeit oder die Kraft des Drückens auf die Probenoberfläche bestimmt werden kann. Somit kann die Apertur so gewählt werden, dass ein zu messendes Signal gerade gut sichtbar ist und man erhält die bestmögliche Auflösung. Ein wesentliches Problem dieses Verfahrens liegt darin, dass das SNOM bereits gut justiert sein muss, um bei möglichst kleiner Apertur noch ein Signal detektieren zu können. Nach dem Einbau einer neuen Faser ist die Apertur jedoch prinzipiell dejustiert. Die Justage der Signalauskopplung kann nur z.B. über ein bekanntes Aussehen des nicht von der Probe stammenden Untergrundsignals erfolgen, und es ist relativ unwahrscheinlich, für eine bestimmte Wellenlänge des zu detektierenden Lichts sofort die optimale Stellung für Signalein- und Auskopplung zu finden. Für den Justagevorgang sind deshalb bei der zu messenden Wellenlänge sehr gut leuchtende Proben unverzichtbar.

Um das Risiko der Zerstörung von Fasern während der Prozessschritte Ätzen und Bedampfen möglichst gering zu halten, wurde eine Halterung entwickelt, in der die Fasern während des Ätzens und Bedampfens verbleiben konnten, gezeigt in Abbildung 4.21 b). Auf diese Weise konnten immer gleichzeitig 10 Sonden absolut gleicher Qualität hergestellt werden. Da das Ätzen der Fasern bei 40%iger HF etwa 3 Stunden benötigt und das Bedampfen etwa eine halbe Stunde (bestimmt durch die Abpumpzeit der Aufdampfanlage), lassen sich mit diesem Verfahren 10 Fasern problemlos z.B. an einem Vormittag herstellen.

4.5 Abschätzung der Anregungsleistung

Um die optische Anregungsleistung beim Messen mit dem SNOM abzuschätzen, wurde die Transmission der Faser mit einem optischen Detektor gemessen. Durch Vergleich der Lichtleistung vor dem Einkopplungsobjektiv und der aus der Faserspitze emittierten Lichtleistung ergab sich eine Fasertransmission von ca. 1/60. Bedenkt man, dass der Durchmesser des Wellenleiters in der Faser bei einigen 10 μm liegt und die Faseröffnung einen Durchmesser von ca. 100 nm besitzt, ist dies ein sehr guter Wert. Die Messung der Leistung an der Faserspitze wurde durchgeführt, während sich die Faser im Scanabstand über dem optischen Detektor befand. Bei einer typischen, mit Hilfe des im Laser eingebauten Leistungsmessers ermittelten Anregungsleistung von ca. 5 mW und Abzug aller sich durch das optische System bedingten Absorptionen und Reflexionen ergab sich bei einem Lichtfleck von etwa 100 nm im untersuchten Fall eine Anregungsleistung von ca. 50 kWcm^{-2} . Dies liegt in der gleichen Größenordnung wie die Anregungsleistung bei nicht orts aufgelöster PL-Messung (50 mW bei 10 μm Fokus). In der Tat liegen die maximalen Verschiebungen des Emissionsmaximums, wenn man die Spektren einer SNOM-Messung mit den Spektren der nicht orts aufgelösten Messung der selben Probe vergleicht, im Bereich von 1 bis 2 nm.

Hierbei ist zu beachten, dass bei SNOM-Messungen oftmals Verschmutzungen der Faserspitze bzw. der Probenoberfläche eine wesentlich geringere Anregungsleistung zu Folge haben. In manchen Fällen verschwindet das detektierte Signal beim Scannen einer Probenoberfläche

während eines einzigen Scans vollständig. Die ursprünglich detektierte Intensität lässt sich nach der Messung dann durch leichten Druck auf die Faserspitze wiederherstellen. Ein weiteres Problem bei der Beurteilung der Anregungsleistung ist die starke Abhängigkeit der Transmission von der Faserapertur. Diese ist Abhängig von der Öffnungsprozedur und kann nur mittels Auflösungstests abgeschätzt werden.

Kapitel 5

Durchführung von SNOM-Messungen

Auch wenn alle Komponenten des optischen Nahfeldmikroskops gut funktionieren, gibt es doch einige prinzipielle Probleme, mit denen man sich arrangieren muss. Diese schränken die Anwendbarkeit des Gerätes teilweise ein. Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Probleme, die bei unserem Nahfeldmikroskop auftreten sowie die Auswertungsverfahren, um möglichst viele Informationen möglichst artefaktfrei zu erhalten.

5.1 Das SNOM als Topographie-Scanner

5.1.1 Reproduzierbarkeit

Bei unserem Versuchsaufbau wird als optischer und mechanischer Detektor eine Glasfaser eingesetzt. Die mechanischen Eigenschaften sind dabei schlechter als die eines konventionellen Cantilevers eines Rasterkraftmikroskops. Eine niedrige Resonanzfrequenz sowie eine große schwingende Masse machen eine wesentlich langsamere Scangeschwindigkeit notwendig, da das System ansonsten nicht schnell genug auf Abstandsänderungen reagieren kann und die Topographie nicht korrekt erfasst wird. Die langsamere Scangeschwindigkeit, die letztendlich noch weiter durch die optische Detektion begrenzt wird, erhöht die Empfindlichkeit gegenüber Störungen wie z.B. Drift der Probe oder mechanischen Erschütterungen erheblich. Schon allein unsere Klimaanlage, die durch ihre hohe Leistung sehr kalte Luftströme erzeugt, macht durch die damit verbundenen thermischen Ausdehnungsänderungen ein Messen unmöglich. Alle diese Effekte lassen sich durch eine mehr oder weniger sorgfältige Wahl des Messzeitpunktes, im Zweifelsfall zu ruhigen Tages- oder Nachtzeiten, umgehen. Die nachfolgend dargestellten Störeinflüsse haben dagegen prinzipielle Ursachen.

Die Abbildung 5.1 zeigt die Probenoberflächen ein und derselben Probe (unterschiedliche Stelle), gemessen einmal mit einem normalen AFM und einmal mit dem SNOM. Die Topographiewiedergabe mit der SNOM-Faser ist offensichtlich um ein vielfaches schlechter als mit einem AFM-Cantilever. Die schlechte Qualität des SNOM-Topographiebildes hat dabei mehrere Ursachen. Zwei Störquellen erkennt man aus Abbildung 5.2: An der Spitze der Faser ist die Dicke des Aluminiummantels wesentlich größer als die Faserspitze an sich. Die Faser kann deshalb nicht besonders tief in Löcher auf der Probenoberfläche hineinfahren, so dass Löcher mit kleinem Durchmesser wie in diesem Beispiel wesentlich flacher erscheinen als sie in Wirklichkeit sind. Vergleicht man die maximalen Höhenunterschiede, die als Zahlenwert oben rechts in Abbildung 5.1 auftaucht, erkennt man genau diesen Effekt. Eine zweite wesentliche Störquelle ist die abgeflachte Unterseite der Faser. Diese kommt durch die Aperturbildung zustande, bei

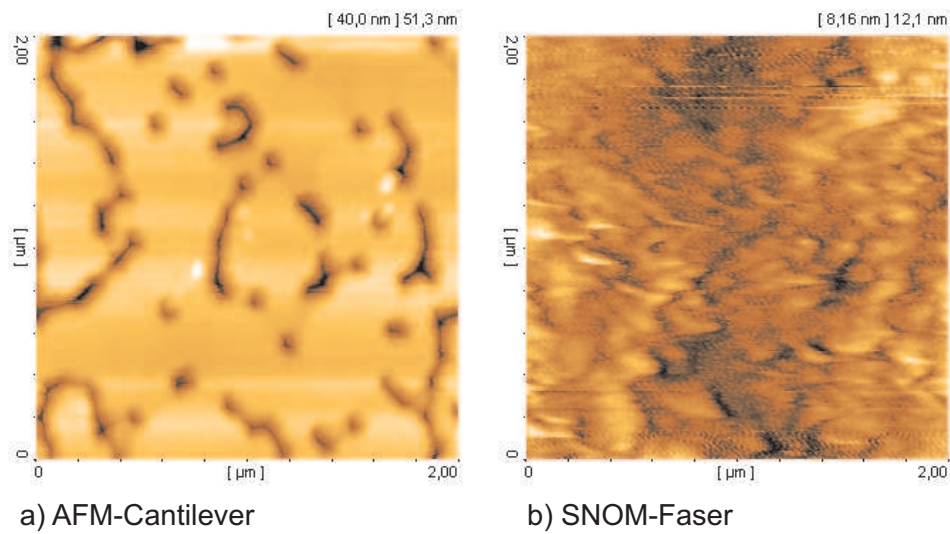


Abbildung 5.1: Scannen mit Cantilever und Faser mit Aluminiummantel: Zwei Scans der selben Oberfläche (von unterschiedlichen Stellen)

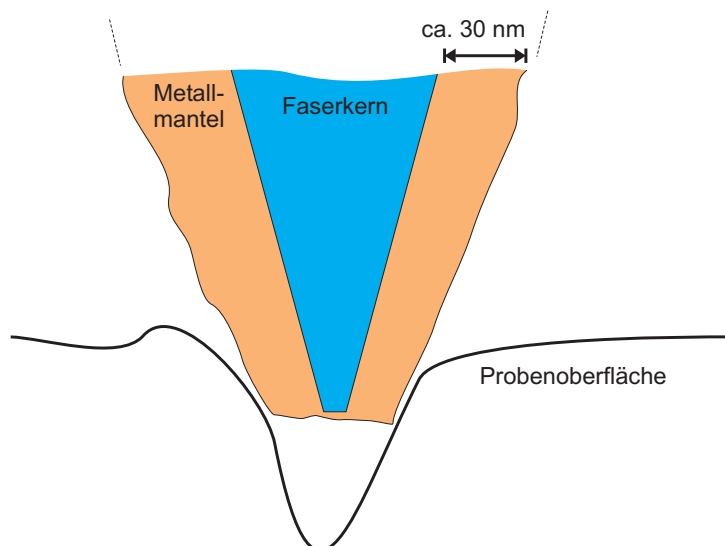


Abbildung 5.2: Größenverhältnisse beim Scannen mit ummantelter Glasfaser

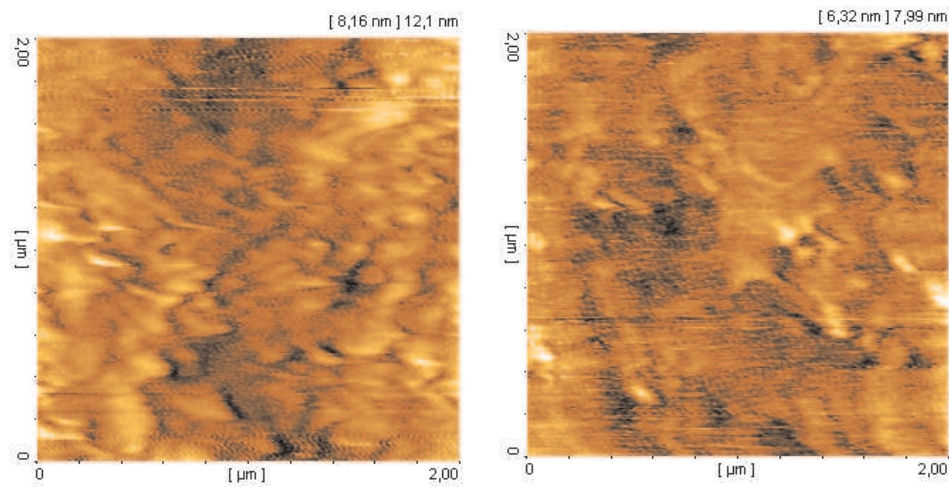


Abbildung 5.3: Reproduzierbarkeit der Topographie von SNOM-Messungen

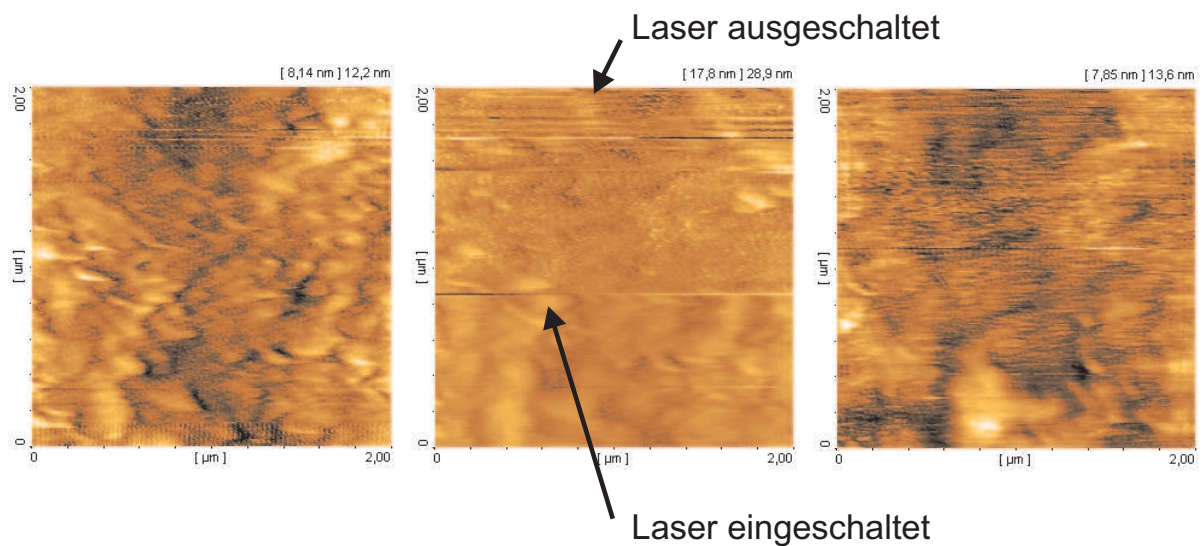


Abbildung 5.4: Einfluss des Lasers auf die Topographie: Die Scan-Zeilen verlaufen von links nach rechts, der Aufbau der Fläche erfolgte von unten nach oben. Die Bilder zeigen drei direkt aufeinander folgende Scans der selben Stelle.

der die Faser leicht gegen die Probenoberfläche gedrückt wird. Die dabei entstehende Fläche ist zudem noch sehr rau. Die Abtastung der Probenoberfläche erfolgt immer mit dem Teil der Scanfläche, der sich am nächsten an der Probenoberfläche befindet. Sind Probenoberfläche als auch Scanfläche rau, so wechselt diese Stelle permanent. Dies ist der Grund dafür, dass die Probenoberfläche überall rau erscheint und keine ebenen Bereiche aufweist wie beim AFM-Scan. Ein weiterer indirekter Nachteil, der nicht unmittelbar aus Abbildung 5.1 hervorgeht, ist der, dass sich lose Partikel zwischen der Scanfläche und der Probenoberfläche festsetzen können. Diese fungieren dann als Kraftvermittler und bestimmen die Topographie, wobei sie gleichzeitig noch hin und hergeschoben werden. Dies ist erkennbar an vielen auftretenden Störstreifen. Dass lose Partikel sogar zu einem großen Teil als Kraftvermittler fungieren, zeigt Abbildung 5.3. Die beiden hier dargestellten Scans wurden direkt nacheinander durchgeführt. Die Topographien scheinen jedoch von verschiedenen Stellen der Probe zu stammen. Dass sich die Probe selbst nicht verschoben hat, konnte jedoch aufgrund der besseren Übereinstimmung mit bereits davor gemachten Scans sichergestellt werden. Der Unterschied in den Topographien muss zwangsläufig daher kommen, dass die Topographie durch lose Partikel zustande gekommen bzw. vermittelt worden ist. Leider lässt sich ein derartiges Verhalten nicht vorhersagen und ist relativ oft zu beobachten.

Einen weiteren, die Topographie störenden, Effekt zeigt Abbildung 5.4. Die Bilder von links nach rechts zeigen drei aufeinander folgende Scans. In der Mitte des mittleren Bildes wurde während des Scannens der Laser eingeschaltet und in die Faser eingekoppelt. Man erkennt ab dieser Stelle einen sehr starken Anstieg des Rauschens der Topografieinformation. Am Ende des Bildes wurde der Laser wieder abgeschaltet. Das nachfolgende Bild wurde direkt im Anschluss gescannt. Während die Reproduzierbarkeit zwischen den ersten beiden Bildern relativ gut ist, zumindest in dem Teil mit noch abgeschaltetem Laser, hat sich die Topographie im dritten Bild unten relativ stark verändert. Ebenso ist im oberen Teil des Bildes nach wie vor das Rauschen ziemlich gross. Dies deutet darauf hin, dass während des Scannens mit eingeschaltetem Laser lose Partikel entstanden sind, die sich an der Faserspitze angelagert haben und im unteren Teil des 3. Bildes für eine veränderte Topographie sorgen. Im oberen Teil des 3. Bildes sind offensichtlich auch ein Teil der losen Partikel auf der Oberfläche zurück geblieben und verursachen hier Störungen in der Topographie. Dass sich die Faserspitze selbst während der kurzen Zeit mit eingeschaltetem Laser verändert hat, ist nicht möglich, da die eingekoppelte Leistung des Lasers im normalen Arbeitsbereich lag und Fasern bei dieser Leistung ihr Detektionsverhalten und damit auch die Spitzenform mehrere Stunden halten.

Letztendlich folgt aus diesen Störeinflüssen, dass die Topographieinformation des SNOMs in diesen Größenskalen nicht zu gebrauchen ist, obwohl die Art der Detektion theoretisch zur Auflösung von Atomlagenstufen taugt (vgl. Abbildung 4.10 auf Seite 43): Die erhaltene Topographie hat wenig gemeinsam mit der wirklichen Topographie und ist noch dazu schlecht reproduzierbar. Die untere Grenze für eine zuverlässige Detektion von Höhenänderungen in der Topographie mit dem SNOM liegt bei ca. 100 nm. Eine Detektion von Details unter dieser Grenze ist nur durch Zufall möglich, wenn von der abgeflachten Faserunterseite eine weiter abstehende Spitze vorhanden ist, die als besserer Topographievermittler wirkt.

Die Topographiewiedergabe ist umso besser, je dünner das Aluminiumcoating der Faser gewählt wird. Eine Faser mit 25 nm Coating ist bei ausgeschaltetem Laser durchaus in der Lage, Atomlagenstufen aufzulösen und auch einzelne Defektpits wiederzugeben. Durch ein zu dünnes Coating erhöht sich jedoch die Wahrscheinlichkeit, dass Löcher im Coating existieren und damit die Faser unbrauchbar ist.

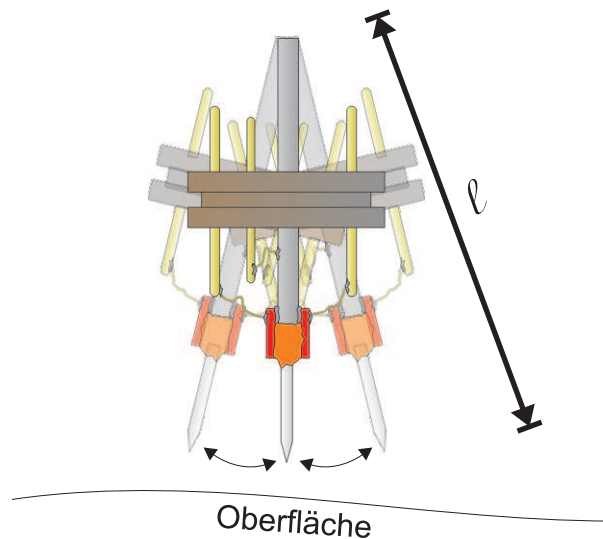


Abbildung 5.5: Scanbewegung

5.1.2 Einflüsse der Probentopographie auf die optische Information

Die optische Information wird durch eine schlechte Topographiewiedergabe nicht zwingendermaßen gestört. Schauen wir uns die Höhenskalen beispielsweise von Abbildung 5.4 an. Die durch die Verunreinigungen verursachten Abstandsänderungen zwischen Faser und Probe liegen in der Größenordnung 10 nm. Dies führt zu keiner merklichen Verschlechterung der optischen Auflösung. Schwieriger wird es, wenn die Dicke der Verunreinigungsschicht zunimmt. Dadurch kann die optische Intensität schwanken sowie die Auflösung durch Streueffekte vermindert werden. Derartige Effekte wurden vor allem bei Scanvorgängen bei tiefen Temperaturen beobachtet, wo sich beim Abkühlen der Probe oftmals eine Verunreinigungsschicht größerer Dicke auf der Probenoberfläche abscheidet. Sehr schön zu erkennen ist diese Schicht beispielsweise im Topographiebild der in Abbildung 8.4 auf Seite 92 gezeigten Messung. Dies ist neben der schwierigen Justage ein weiterer Grund für die in den meisten Fällen relativ schlechte Ortsauflösung bei tiefen Temperaturen.

Problematisch wird es auch, wenn Proben mit starken Höhenänderungen (> 100 nm) untersucht werden. In vielen Fällen beeinflusst die Änderung des Abstandes zwischen Faser und mittlerer Probenhöhe die optische Intensität. Scannt man beispielsweise über einen schmalen Steg, dessen Breite geringer ist als die optische Auflösung, der sich aber hinsichtlich der Lumineszenzeigenschaften vom Rest der Probe nicht unterscheidet, wird der Steg trotzdem als dunkler Streifen erkennbar sein, da sich der Probe-Faser-Abstand beim Scannen über den Steg ändert. Bei der Interpretation optischer SNOM-Bilder sollte man deshalb immer nach direkten 1-zu-1 Korrelationen zwischen Topografie und optischer Information suchen. Eine derartige Korrelation kann immer ein Hinweis auf ein Artefakt sein. Ebenso kann man von der Intensität unabhängige Auswertungen vornehmen, in dem man beispielsweise ein von derartigen Artefakten weitgehend befreites Wellenlängenbild anschaut (siehe Abschnitt 5.3 weiter unten).

Eine detailliertere Analyse findet sich z.B. in [76, 77].

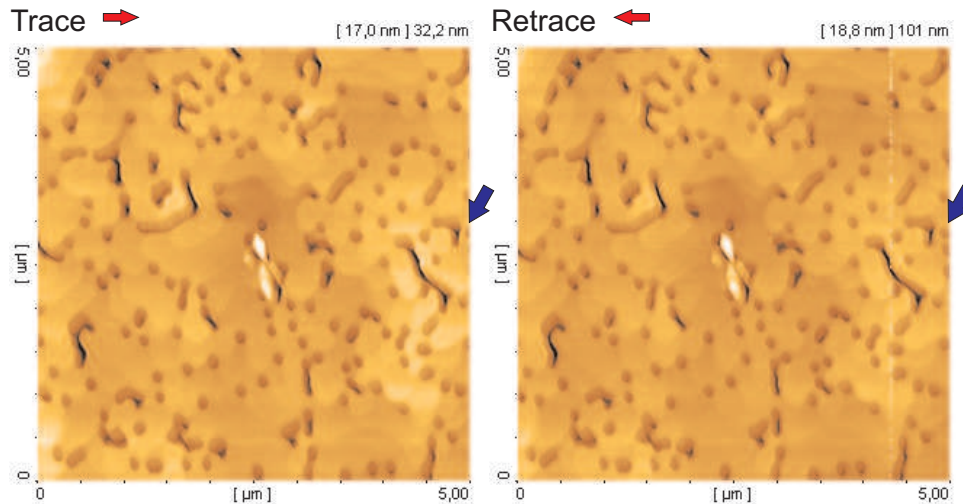


Abbildung 5.6: Prinzipbedingte Ungenauigkeit des SNOM-Controllers: Ungenauigkeit bei der Positionsbestimmung anhand des Scans einer Markerschicht, die mit blauen Pfeilen markierte Stelle zeigt die Verschiebung zwischen beiden Bildern deutlich.

5.1.3 Skalierung der Topographie

Bezüglich der Topographie ist eine weitere Eigenart des SNOM-Scanners zu beachten: Der Scanvorgang funktioniert durch Drehung des Scannerhalters, wie dargestellt in Abbildung 5.5. Bei einem normalen Rasterkraftmikroskop, bei dem die Länge unterschiedlicher Cantilever sich nahezu nicht unterscheidet, führt der Einbau verschiedener Fasern bei gleicher Auslenkung des Scanners zu starken Unterschieden in den Ausmaßen der gescannten Flächen. Die Länge des herausstehenden Faserteils, die sich quasi bei jedem Faserwechsel stark ändert, macht einen nicht zu vernachlässigenden Anteil der gesamten Scannerlänge aus. Insofern ändert sich die Kalibrierung der Auslenkung des Scanners ständig. Um also die Abstandsinformationen eines Topographiescans mit dem SNOM-Scanner wirklich auszuwerten, sollten die Messungen mit denjenigen eines normalen AFMs verglichen werden.

5.2 Asynchronität

Die durch die asynchrone Datenaufnahme verursachte Verschiebung zwischen optischer Information und Topographie wurde bereits in Abschnitt 4.1 erwähnt. Eine Ursache dafür liegt darin, dass auch der Controller bei der Bestimmung der aktuellen Scankopfposition einen Fehler macht, erkennbar an einer Verschiebung der Informationen von Hin- (*Trace*) und Rückbewegung (*Retrace*) des Scankopfes, gezeigt in Abbildung 5.6. Diese Verschiebung liegt im Bereich von 1-2% der Länge einer Scanzeile und kommt vermutlich durch Hysterese der Piezokristalle zustande. Bei einer Zeilenlänge von etwa $5\text{ }\mu\text{m}$ liegt die Verschiebungsungenauigkeit demnach bei ca. 50 - 100 nm. Dazu kommt noch die Verzögerung zwischen Übermittlung der Scanzeile und dem wirklichen Zeilenumkehrpunkt des Scankopfes. Man kann hier von einer durchaus wahrscheinlichen Verzögerung von 20 ms ausgehen, die minimale Reaktionszeit des PCs auf eine Signalanforderung liegt schließlich bei ca. 10 ms, zuzüglich der internen Verarbeitungsdauer innerhalb der CCD-Kamera. Dauert der Scan eines kompletten Bildes eine halbe Stunde, so bewegt sich der Scankopf bei $128\text{ Zeilen innerhalb von }1800\text{ s}/256 = 7,0\text{ s}$ einmal über die

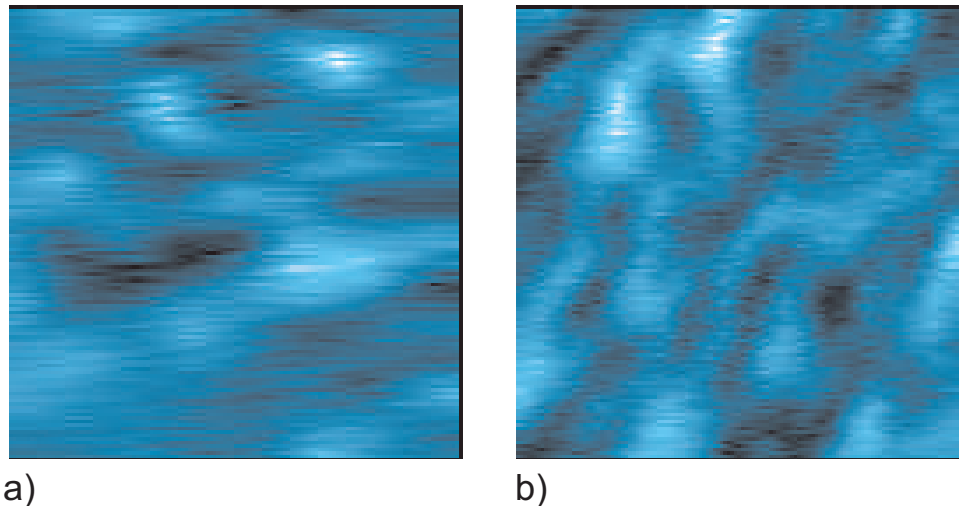


Abbildung 5.7: Optische Bilder bei Scannen mit zu hoher Geschwindigkeit: Intensitätsbilder bei a) Scanvorgang mit ca. 10 überhöhter Geschwindigkeit, b) ca. 2fach überhöhter Geschwindigkeit; beide Bilder stammen von der selben Probe (unterschiedliche Stellen)

Zeile. Eine Ungenauigkeit von 20 ms bedeutet dann immerhin eine Verschiebung von ca. 3% der Scanbreite. Bei $5\text{ }\mu\text{m}$ Scanbreite macht dies immerhin 150 nm, d.h. etwa einen Defektabstand beim GaN aus!

Die aus beiden Effekten resultierende Verschiebung kann insofern im Bereich von 4-5% liegen, was auch bei einer Scangröße von $2\text{ }\mu\text{m}$ noch eine Verschiebung von 100 nm bedeutet. Bei der Ermittlung einer Korrelation zwischen optischer Information und Topographie sollte man sich dieser Verschiebung bewusst sein, wenn man z.B. die Emission eines einzelnen Defektes zuordnen will. Dies gelingt nur bei eindeutigen Übereinstimmungen an mehreren Stellen des optischen Bildes und entsprechender Korrektur der Verschiebung.

Zu einer Verschleierung des optischen Bildes führt ein Scanvorgang mit zu hoher Geschwindigkeit, wie gezeigt in Abbildung 5.7. In a) wurde eine Probe mit wesentlich zu hoher Geschwindigkeit gescannt. Man erkennt ein Ausschmieren des Bildes in x-Richtung während in y-Richtung die Auflösung erhalten bleibt. In bestimmten Fällen kann ein Scanvorgang mit zu hoher Geschwindigkeit durchaus wünschenswert sein, da dies meist zu einer Verbesserung der Topographieinformation führt und die digitale Auflösung oft zu hoch liegt, verglichen mit der optischen Auflösung. Ein Scannen mit zu geringer digitaler Auflösung führt zu starken Unterschieden zwischen den einzelnen Scanzeilen, da die Orte, an denen innerhalb einer Zeile ein Spektrum aufgenommen wird, quasi zufällig über die Zeile verteilt sind, die Informationen der wenigen Punkte aber über die ganze Zeile verteilt werden. Schlechte Korrelation zwischen den Scanzeilen eines optischen Bildes bedeutet also eine zu geringe digitale Auflösung. In Bild b) von Abbildung 5.7 wurde mit etwa Faktor 2 überhöhter Scangeschwindigkeit gemessen. Eine weitere Verlangsamung der Scangeschwindigkeit würde allenfalls zu einer leichten „Schärfung“ der Details führen, jedoch keine weiteren Details enthüllen, da die Zeilenkorrelation schon sehr gut ist und damit die digitale Auflösung etwa so groß wie die optische Auflösung ist. In a) sind dagegen relativ starke Zeilenunterschiede zu erkennen.

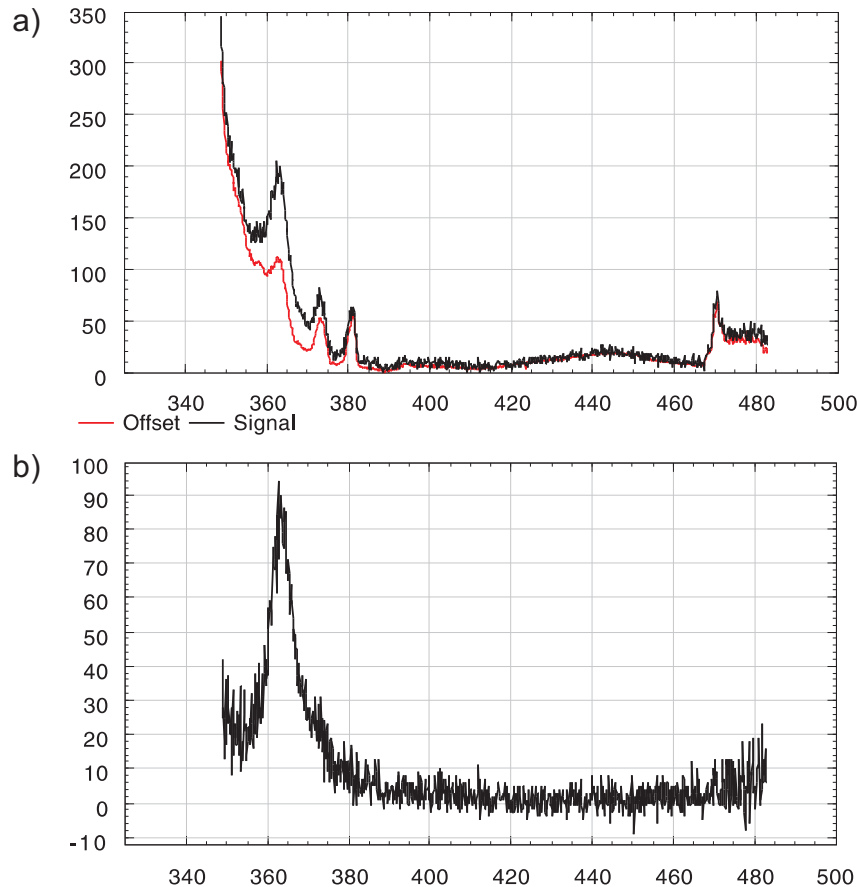


Abbildung 5.8: Verhältnis zwischen Signal und Untergrund
a) Signal und Offset; b) Differenz

5.3 Auswertung der optischen Information

Die optischen Informationen einer Spektroskopie-SNOM-Messung lassen sich auf vielerlei Arten auswerten. Um alle Informationen zu erhalten, muss man sogar mehrere Arten von Auswertung durchführen, da sich die dreidimensionale Datenmenge nicht ohne Verlust auf ein Blatt Papier bringen lässt. Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über die notwendigen und möglichen Berechnungs- und Auswertungsverfahren.

5.3.1 Welch ein Glück: Normierung

Wer mit einem optischen Nahfeldmikroskop misst, hat eigentlich immer mit einem Problem zu kämpfen: Die Stärke des optischen Signals ist sehr schwach. Je höher die Auflösung sein soll, desto kleiner ist natürlich die Intensität des optischen Signals. Wie man dem vorigen Abschnitt entnehmen kann, kann man auch nicht die Integrationszeit beliebig steigern, um das Signal-Rauschverhältnis zu verbessern. Die geringe Signalstärke stellt jedoch nicht das schwierigste Problem dar, da die bei uns verwendeten CCD-Detektoren im Mittel bereits jedes 2. Photon zählen können. Wesentlich schwieriger ist es, das Messsignal vom Untergrund zu trennen. Der einfachste und grundlegendste Schritt ist die Verwendung eines polarisationssensitiven Strahlteilers. In unserem Fall tut dies ein Glan-Laser-Prisma. Es sorgt dafür, dass an den Linsen und

der Faser reflektiertes polarisiertes Licht nicht in den Detektor fällt, sondern lässt nur das von der Probe stammende unpolarisierte Licht zum Detektor (siehe dazu Aufbauskitze 3.2 auf Seite 32). Nichtsdestotrotz ist der Signaluntergrund in vielen Fällen wesentlich größer als das eigentliche Messsignal. Dies ist insbesondere bei reinen GaN-Proben bei Raumtemperatur der Fall. Abbildung 5.8 zeigt für diesen Fall das typische Verhältnis zwischen Signal und Untergrund. Der Untergrund ist in diesem Fall also mehr als drei mal so groß wie das eigentliche Messsignal. Wie in Abschnitt 4.1 auf Seite 35 beschrieben, schwankt nun auch noch die Integrationszeit der Kamera, dadurch übersteigt die Änderung des Untergrundsignals während eines Scans oftmals sogar den Absolutwert des Messsignals! Wie kann man also überhaupt irgendetwas messen?

Ganz einfach: Wir wenden den unschlagbaren Vorteil unserer Anlage gegenüber den meisten anderen optischen Nahfeldmikroskopen an: Wir haben ja ein komplettes optisches Spektrum an jedem Punkt der Probenoberfläche. Glücklicherweise emittieren die von uns untersuchten Proben nicht über den gesamten Bereich der aufgenommenen Spektren, und wenn einmal doch, dann lässt sich sehr einfach das Gitter des Monochromators wechseln. So existieren immer Bereiche in allen Spektren, an denen kein optisches Signal von der Probe zu erwarten ist, sondern nur Untergrund. In Abbildung 5.8 wählen wir z.B. den Bereich von 470 - 480 nm. Einen solchen Teil des Spektrums kann man nun verwenden, um die durch Änderung der Integrationszeit verursachten Intensitätsschwankungen zurückzurechnen, wobei wir ausnutzen, dass das Untergrundsignal (oder besser, die Differenz zwischen Untergrundsignal und Dunkelsignal) direkt proportional zur Integrationszeit ist. Dadurch lässt sich nicht nur der Untergrund zuverlässig abziehen, sondern sogar die durch die Integrationszeitschwankungen und Schwankungen in der Laserintensität bedingten Änderungen des Messsignals herausrechnen. Wir benötigen dazu neben den Messdaten noch ein Spektrum des Dunkeloffsets der Kamera und ein Spektrum des Helloffsets, d.h. ein Spektrum, bei dem zwar der Laser in die Faser eingekoppelt, aber die Faser sich nicht direkt an der Probenoberfläche befindet. Wir nennen dieses Verfahren „Normierung der Spektren“.

Seien die aufgenommenen Spektren mit S , der Helloffset mit H , der Dunkeloffset mit D und das reine Signal mit M bezeichnet und a, b die Grenzen des Bereiches im Spektrum ohne Probensignal. Das Spektrum habe 1024 Pixel. Wir können dann schreiben:

$$M_i = S_i - D_i - (H_i - D_i) \cdot \left(\frac{\sum_{j=a}^b (S_j - D_j)}{\sum_{j=a}^b (H_j - D_j)} \right) \quad i = 0, \dots, 1023 \quad (5.1)$$

Dieses Verfahren funktioniert so zuverlässig, dass nach der Normierung eine Messung mit deutlichem Untergrund auf diese Weise sogar besser als eine Messung ohne Untergrund ist.

Die Effektivität des Verfahrens zeigt sich an der Auswertung der in Abbildung 5.9 stark gestörten optischen Bilder.

Für die praktische Anwendung werden nun Hell- und Dunkeloffsetspektrum während des Messvorgangs mit in die Messdatei hineingeschrieben. So kann die Normierung auf einen bestimmten Teil des Spektrums im Nachhinein erfolgen und man kann sich den Teil des Spektrums als Normierungsbereich aussuchen, der zu den besten Ergebnissen führt.

Hier kommt auch gleich ein weiterer simpler aber wichtiger Auswertungsschritt mit ins Spiel:

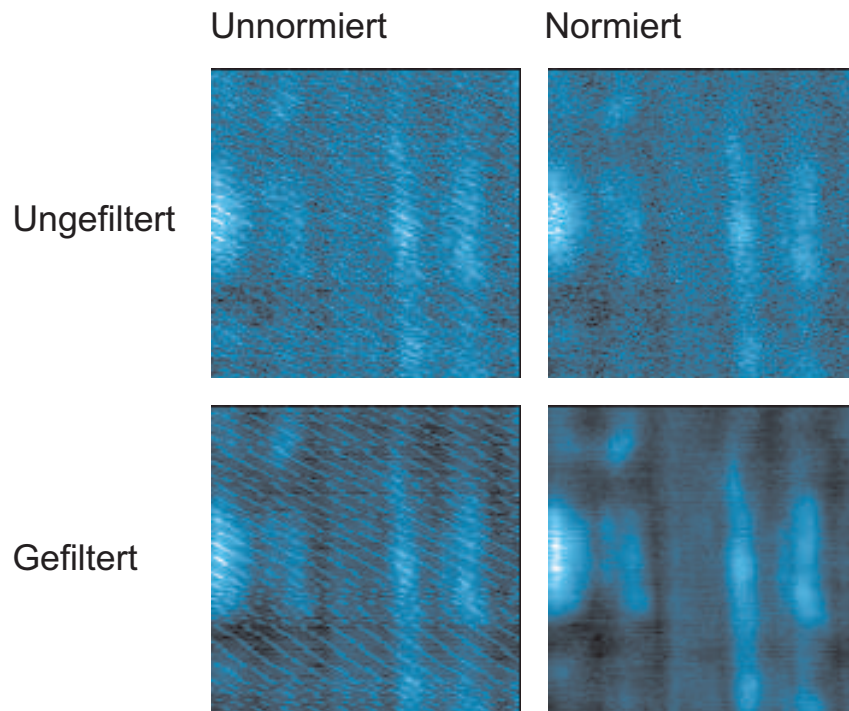


Abbildung 5.9: Optische Intensitätsbilder vor und nach den Auswertungsschritten

5.3.2 Lokale Filterung

Ein optisches Intensitätsbild kommt dadurch zustande, dass man die Intensitäten eines Pixels der optischen Spektren zu einem Bild zusammenfasst. Nun ist es im Normalfall so, dass die untersuchten Emissionen nicht nur ein oder zwei Pixel eines optischen Spektrums ausmachen sondern eher viele hundert. Man verliert deshalb nicht viel Information, wenn man die Spektren glättet, in unserem Fall einfach durch einen gleitenden Mittelwert. Da nur die Spektren gefiltert werden, verliert man dabei keinerlei Ortsauflösung.

5.3.3 Erstellung von Wellenlängenbildern

Besonders wichtig ist die Filterung für die Erstellung von Wellenlängenbildern. Hierbei entsteht das Bild, in dem man den Farbwert aus der Position des Emissionsmaximums berechnet. Die betrachteten Wellenlängenänderungen liegen hierbei oft in der Größenordnung der digitalen Auflösung des Spektrometers. Um dennoch aussagekräftige Bilder zu erstellen, muss man folgendes tun:

1. Normieren und glätten des Spektrums, damit die Position des Maximums nicht nur durch einen einzigen Pixel des Spektrums bestimmt wird sondern auch von Pixeln aus der Umgebung des Maximums.
2. Die gefundene Position des Maximums muss unabhängig von den diskreten Pixeln des Spektrums sein.

Eine Nichtbeachtung von Punkt 2 führt zu starken Farb-/ Kontraststufen bei kleinen Wellenlängenänderungen. Um die Position des Maximums unabhängig von den diskreten Stützstellen des

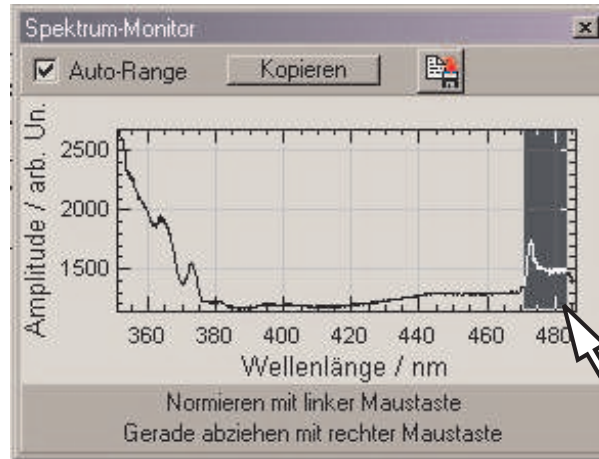


Abbildung 5.10: Normierung mit der Maus

Spektrums zu finden, wird die Umgebung des Maximums mit einer Parabel angefitet und das Maximum der Parabel als Emissionsmaximum betrachtet. Dies muss natürlich bei allen 16384 Spektren bei einem 128x128er Bild bzw. 65536 Spektren bei einem 256x256er Bild geschehen und funktioniert folgendermaßen:

Gegeben seien drei Wertepaare (x_1, y_1) , (x_2, y_2) , (x_3, y_3) . Die x_i seien die Indexpositionen der benachbarten Intensitätswerte y_i . Der maximale Wert sei y_2 . Das Problem kann so verschoben werden, dass gerade gilt: $x_1 = -1, x_2 = 0, x_3 = 1$. Wir möchten nun die Parabel $y = ax^2 + bx + c$ anfiten und erhalten:

$$y_1 = a - b + c \quad (5.2)$$

$$y_2 = c \quad (5.3)$$

$$y_3 = a + b + c \quad (5.4)$$

Als Lösung ergibt sich:

$$a = \frac{y_1 - 2y_2 + y_3}{2} \quad (5.5)$$

$$b = \frac{y_3 - y_1}{2} \quad (5.6)$$

und trivialer Weise $y_2 = c$. Setzen wir nun die Ableitung $y' = 2ax + b$ gleich 0, erhalten wir als Position des Maximums:

$$x = -\frac{1}{2} \frac{y_3 - y_1}{y_1 - 2y_2 + y_3} \quad (5.7)$$

Dies sieht nun ziemlich übersichtlich aus, und in der Tat dauert die Berechnung eines 128x128er Wellenlängenbildes auf einem Pentium III 850 nur ca. 0,5 Sekunden.

Abbildung 5.11 zeigt das Wellenlängenbild einer GaN-ELOG-Struktur. Die Wellenlängenverschiebung wurde hierbei einer regenbogenartigen Farbpalette zugeordnet, bei der eine kurzwellige Emission durch blaue Farbe angezeigt wird. Der Unterschied zwischen minimaler und maximaler Wellenlänge ist über den Bildern angegeben. Man erkennt, dass das ungefilterte Bild nahezu nicht verwendbar ist, lediglich Tendenzen sind zu erkennen. Bei wenig Filterung

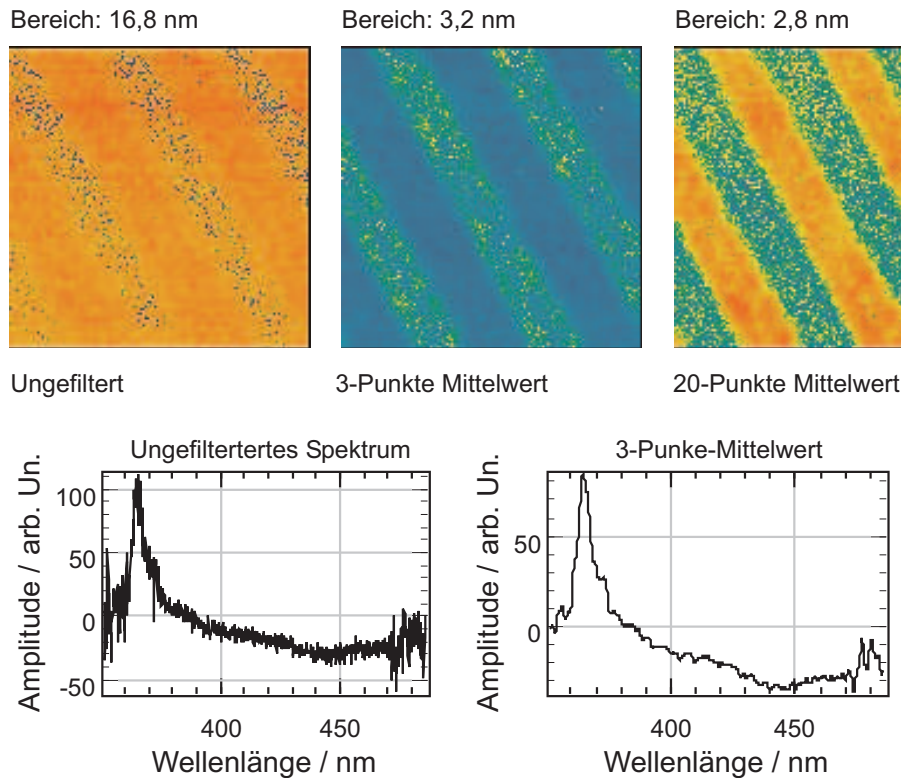


Abbildung 5.11: Verschiedene Filterungsstärken

wird der Wellenlängenbereich sofort um ein Vielfaches verkleinert. Bei weiterer starker Filterung ändert er sich nur noch wenig. Das Wellenlängenbild und insbesondere die Wellenlängenverschiebung ist also relativ unempfindlich bei einzeln auftretenden Emissionspeaks. Treten mehrere Emissionen auf, muss darauf achtgegeben werden, dass die Filterung nicht zu einer Vereinigung der Emissionen führt, wodurch nur noch eine Art Mittelwert zwischen beiden Verschiebungen herauskommt.

5.3.4 Peakbreitenbilder

Die Umwandlung der Breite eines Emissionspeaks in ein Graustufenbild ist bei einer Spektroskopiemessung sehr naheliegend und gibt Informationen über die Materialqualität bzw. Dinge, die sich unterhalb der Auflösung des Mikroskops abspielen. Die Extraktion einer Peakbreite aus den Spektren gestaltet sich jedoch nicht ganz so einfach wie die anderen Auswertungsmethoden: Zunächst würde man versuchen, wie auch schon weiter oben beschrieben, das Emissionsmaximum zu finden und die Positionen im Spektrum, an denen die Intensität auf einen bestimmten Bruchteil abgefallen ist. Der spektrale Abstand dieser beiden Punkte wäre dann die Peakbreite. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass derartige Bilder sehr empfindlich gegenüber Störungen sind und einer starken Filterung bedürfen. Andererseits führt jeder Filterprozess, wenn es sich nicht gerade um einen Savitzky-Golay-Filter [102] handelt, zu einer Verbreiterung eines Peaks. Diese Methode hat auch den Nachteil, nur die Information an den beiden Seiten des Spektrums sowie im Maximum zu verwenden und die anderen Datenpunkte zu ignorieren. Aus diesem Grunde wählt man normalerweise den nichtlinearen Fit, um eine Peakbreite herauszubekommen. In unserem Fall ist dies jedoch fernab von gut und böse. Wenn solch ein Fit nur 1 Sekunde

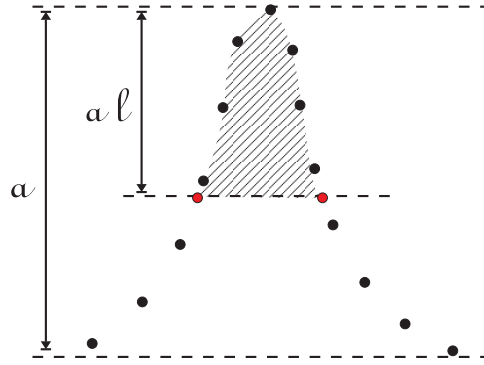


Abbildung 5.12: Integration der Lorentzkurve, die roten Punkte an der Schnittlinie müssen durch Interpolation gefunden werden.

dauern würde, dauerte die Berechnung eines 128x128er Bildes etwa 4,5 Stunden.

Wir verwenden nun folgenden Kompromiss: Wir suchen nach wie vor die beiden Stellen des Peaks auf, an denen die Intensität einen gewissen Bruchteil l mit $0 < l < 1$ der Gesamthöhe a des Emissionspeaks unterschreitet. Dann bilden wir das numerische Integral des Spektrums zwischen diesen beiden Stellen. Nun stellen wir uns vor, wir hätten über die Kuppel einer Lorentzfunktion integriert und rechnen analytisch vom Integral wieder zurück auf die Breite der Lorentzfunktion, die wir als Peakbreite annehmen. Jetzt steckt die Information aller Pixel des Integrationsbereichs in der Peakbreite, was das Rauschen erheblich vermindert. Eine kleine Ungenauigkeit ergibt sich dadurch, dass wir eine Lorentzfunktion und nicht die eigentlich erwartete Gaußfunktion verwenden, dies aber aus dem Grunde, da das Integral einer Gaußfunktion zur nicht analytisch lösbaren *Error function* führt und deshalb umständlicher zu berechnen ist. Ansonsten ergeben sich durch die Mogelei nur sehr geringe Abweichungen, da die Breiten der beiden Funktionen sich nicht allzu sehr unterscheiden und wir den unteren Teil der Funktion ja ignorieren.

Und nun gehts los, Ausgangspunkt ist die Lorentz-Funktion:

$$h(x) = \frac{a}{1 + \frac{x^2}{k}} \quad (5.8)$$

Das Maximum a der Funktion liegt bei $x = 0$. Die Breite wird bestimmt durch den Parameter $k > 0$. Bei $x = \sqrt{k}$ ist die Amplitude der Funktion auf die Hälfte abgefallen. Das Integral muss laufen bis zu den Punkten, wo die Amplitude auf den Bruchteil l abgefallen ist. Dies ist der Fall bei:

$$\frac{a}{1 + \frac{x^2}{k}} = l \cdot a \quad \Leftrightarrow \quad (5.9)$$

$$x = \pm \frac{1}{l} \sqrt{kl(1-l)} \quad (5.10)$$

Das Integral über die Lorentzkurve lautet nun:

$$\int_{-\frac{1}{l} \sqrt{kl(1-l)}}^{\frac{1}{l} \sqrt{kl(1-l)}} \frac{a}{1 + \frac{x^2}{k}} dx = 2a \arctan \left(\frac{1}{l} \sqrt{\frac{kl(1-l)}{k}} \right) \sqrt{k} \quad (5.11)$$

$$= I \quad (5.12)$$

Das I ist der Wert, den wir beim numerischen Integrieren erhalten. Um auf die Breite zu kommen, müssen wir den Ausdruck nach \sqrt{k} auflösen:

$$k = \frac{1}{4} \frac{I^2}{\arctan\left(\frac{1}{l} \sqrt{l(1-l)}\right)^2 a^2} \quad \Leftrightarrow \quad (5.13)$$

$$\sqrt{k} = \frac{1}{2} \frac{I}{\arctan\left(\frac{1}{l} \sqrt{l(1-l)}\right) a} \quad (5.14)$$

Netterweise ist das Argument des Arkustangens nur abhängig vom Parameter l und muss deshalb für alle Spektren nur einmal berechnet werden. Die Ermittlung der Peakbreite allein aus der Kuppel des Peaks bei variabler Höhe l reduziert sich somit quasi auf die Berechnung einer Summe. \sqrt{k} ist nun die Breite des Peaks auf halber Höhe in Pixeleinheiten des Spektrums und muss noch über die Monochromatorkalibrierung in Wellenlängen umgerechnet werden. Es hat sich gezeigt, dass diese Art der Berechnung bei kleinen Peakbreiten wie bei der Ermittlung des Wellenlängenbildes abhängig von der Diskretisierung des Spektrums ist. Zur Vermeidung dessen muss man die Integrationsgrenzen, die ja normalerweise nicht direkt mit einem Pixel zusammenfallen, durch Interpolation finden (rote Punkte in Abbildung 5.12) und die fehlenden Stückchen ebenfalls addieren.

Im Vergleich zum Fit hat dieses Verfahren sogar den Vorteil, auch Peakbreiten von nahe beieinanderliegenden Peaks bestimmen zu können, da man das l relativ groß machen kann und damit die Berechnung der Peakbreite ausschließlich aus den Datenpunkten an der Spitze des Peaks besteht.

Im Prinzip funktioniert dieses Verfahren auch mit einer Gaußfunktion mit fast genauso geringem Rechenaufwand, da auch hier nur eine einzige Berechnung der *Error function* erfolgen muss.

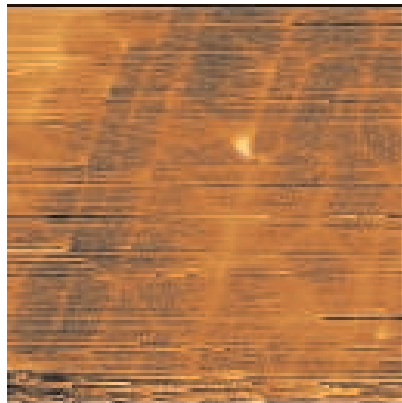
Abbildung 5.13 zeigt einen 15 μm -Scan einer gerissenen AlGaIn/GaN-Probe. Alle Bilder wurden aus den selben Daten erzeugt. Im Topographiebild sind gut die Cracks als an den Kristallkanten ausgerichtete Linien zu erkennen. Das Intensitätsbild zeigt die integrierte Intensität an jedem Punkt der Probe. Während diese keine gut erkennbare Korrelation mit den Cracks aufweist, sind die Cracks sowohl im Wellenlängenbild als auch in der Peakbreite gut erkennbar. Unser Verfahren zur Peakbreitenbestimmung liefert also eine von der Intensität gut separierte Information.

Nun wurde die Berechnung aller als Bilder darstellbaren Informationen gezeigt. Eine andere Art der Auswertung fehlt jedoch noch:

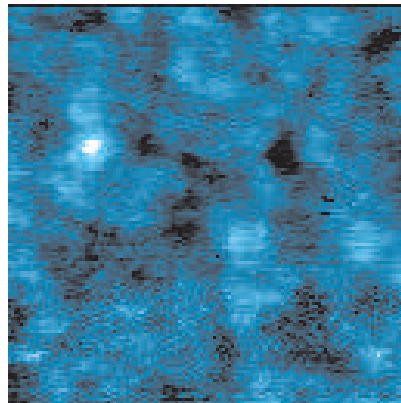
5.3.5 Spektrum der Dynamik

Während ein über die ganze Probe gemitteltes Spektrum die selben Informationen liefert wie eine gewöhnliche Photolumineszenzmessung ohne gute Ortsauflösung, gibt es eine weitere Möglichkeit ein Spektrum zu erstellen, das einen Teil der durch eine hohe Ortsauflösung erhaltenen Informationen widerspiegelt: Das *Dynamikspektrum*. Dieses Spektrum wird auf die Weise erstellt, dass jeder Datenpunkt die Differenz zwischen minimalem und maximalem Wert dieser Wellenlänge aller Spektren eines Bildes darstellt. Dieses Spektrum hat normalerweise ein ähnliches Aussehen wie ein integriertes Spektrum, da sich die Punkte maximaler Intensität meistens auch am stärksten ändern. Allerdings sind in diesem Spektrum auch Emissionsbereiche sehr kleiner Ausdehnung, die eine eigene Emissionswellenlänge besitzen, sichtbar, wohingegen sie in einem integrierten Spektrum wegen der starken Mittelung herausfallen.

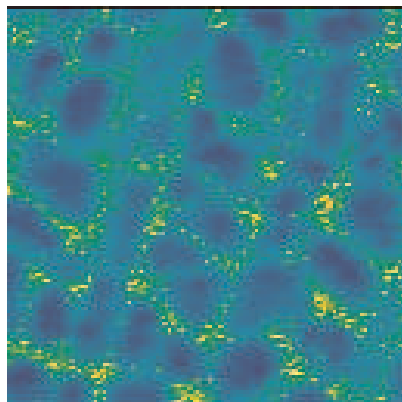
Topographie



Intensität



Wellenlänge



Peakbreite

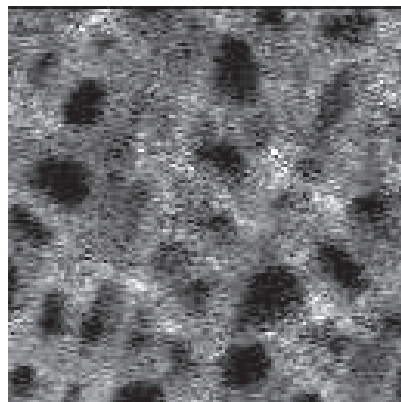


Abbildung 5.13: Alle Bildinformationen einer SNOM-Messung im Vergleich (Probe BS 429)

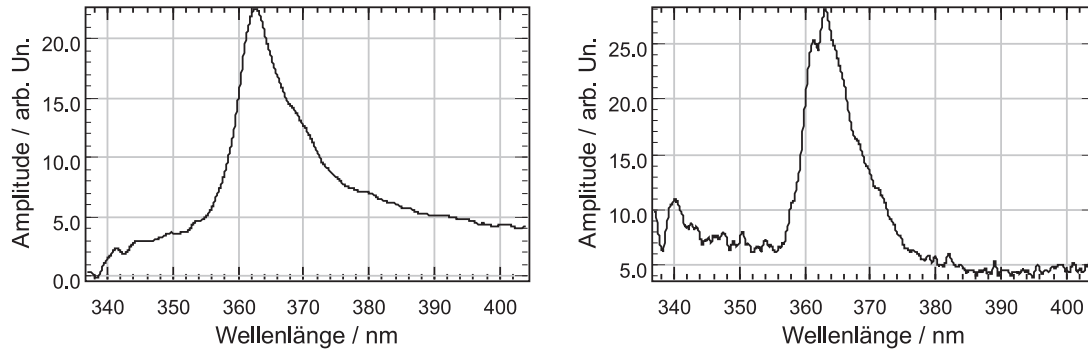


Abbildung 5.14: Integriertes und dynamisches Spektrum

Nehmen wir als Beispiel den Scan von Abbildung 5.13 und schauen uns die in Abbildung 5.14 dargestellten Diagramme von integriertem und dynamischem Spektrum an. Während das integrierte Spektrum sehr glatt ist und nur einen Peak aufweist, hat das Dynamikspektrum eine abgeflachte Spitze und weist zwei Maxima auf. Man erkennt hier direkt, dass die Probe neben dem Hauptemissionsmaximum bei 363 nm noch ein weiteres ca. 2 nm kurzwelligeres Emissionsmaximum besitzt. Diese Emission tritt jedoch nur an zwei kleineren Bereichen der Probe auf und ist deshalb im integrierten Spektrum nicht zu finden. Die crackbedingte Rotverschiebung ist dagegen bis zur Crackmitte kontinuierlich und tritt in beiden Spektren nicht als separates Maximum in Erscheinung.

Das Dynamikspektrum liefert, verglichen mit dem normalen, integrierten Spektrum, noch zusätzliche Informationen, die aus der Ortsauflösung der Messung stammen. Dieses Spektrum lässt sich gut verwenden, um einen Überblick zu erhalten, welche Emissionen auf einer Probenoberfläche überhaupt auftreten.

Kapitel 6

Defekte in InGaN/GaN-Strukturen und deren Dekoration

6.1 Defekttypen in GaN

Der markanteste Unterschied zwischen Gruppe III-Nitriden und anderen III/V-Halbleitern ist das permanente Auftreten von Defekten durch das Wachstum auf Fremdsubstraten. In GaN treten 3 Arten von Defekttypen auf:

- reine Stufenversetzungen (a-Typ), Burgersvektor $\mathbf{b} = 1/3 \langle 11\bar{2}0 \rangle$
- reine Schraubenversetzungen (c-Typ), $\mathbf{b} = 1/3 \langle 0001 \rangle$
- gemischte Versetzungen (c + a-Typ), $\mathbf{b} = 1/3 \langle 11\bar{2}3 \rangle$

Die Versetzungen starten in der Nukleationsschicht und ziehen sich parallel zur c-Richtung durch die gesamte Probe. Sie werden deshalb auch „*Threading Dislocations*“ genannt. In der bei tiefen Temperaturen gewachsenen Nukleationsschicht entstehen zunächst einzelne Inseln aus GaN, die später beim Wachstum mit höherer Temperatur zusammenwachsen. Ursprünglich ging man davon aus, dass die Versetzungen durch das Zusammenwachsen einzelner ein wenig verdrehter GaN-Inseln entstehen [103]. Neuere TEM-Untersuchungen haben allerdings gezeigt, dass die Versetzungen direkt vom Substratinterface stammen und an den Koaleszenzbereichen

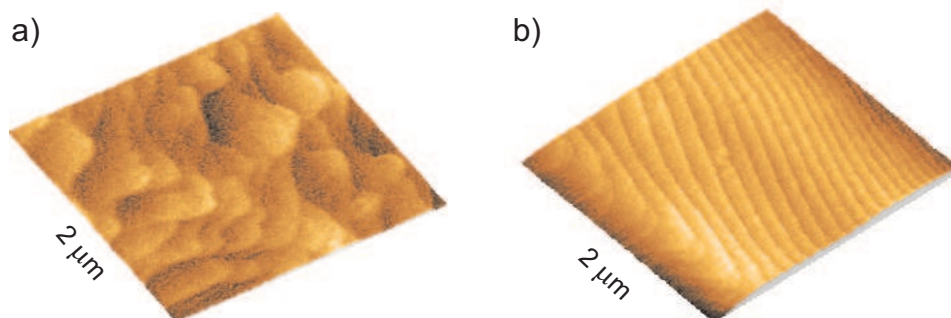


Abbildung 6.1: AFM-Bilder typischer GaN-Oberflächen; a) Probe mit normaler Defektdichte, b) „Wing“ einer ELOG-Probe

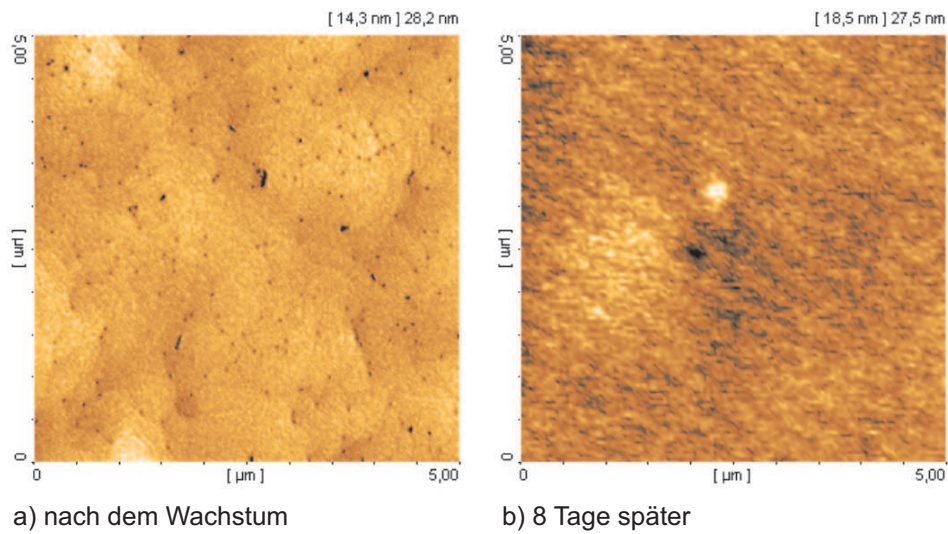
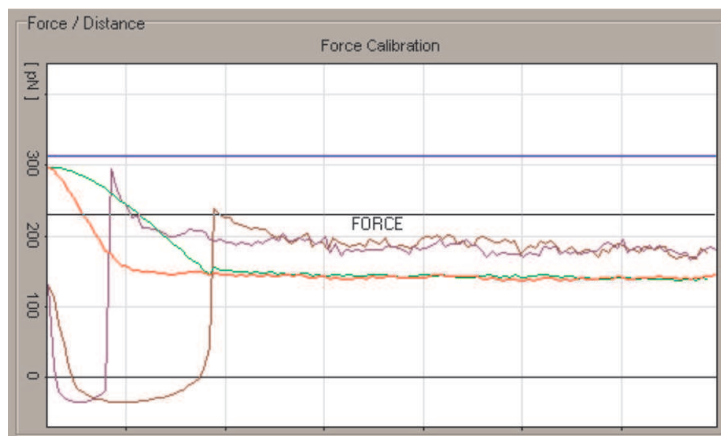
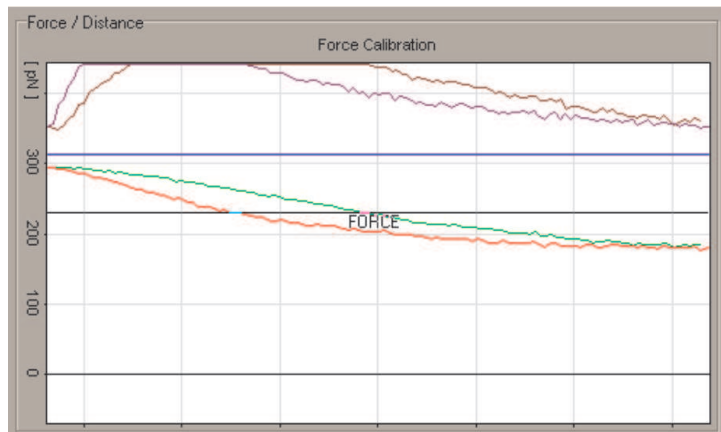


Abbildung 6.2: Oberflächenbelegung an Luft



a) "saubere" Oberfläche



b) belegte Oberfläche

Abbildung 6.3: Kraft-Abstandskurven; Bedeutung der Kurven: Rot: Dämpfung beim Heranfahren an die Probe; Grün: Dämpfung beim Zurückfahren von der Oberfläche; Lila: Phase der Oszillation beim Heranfahren; Braun: Phase der Oszillation beim Zurückfahren; die y-Achse gibt die Kraft bzw. die Phase an, die x-Achse den Abstand zwischen Cantilever und Oberfläche. Der hier dargestellte Bereich entspricht ca. 500 nm.

der GaN-Inseln normalerweise keine Versetzungen entstehen [104]. Die reinen Schraubenversetzungen scheinen von der Mitte der GaN-Inseln auszugehen. Die Schraubenversetzungen haben dabei eine wesentlich geringere Dichte (etwa eine Größenordnung) als die anderen Versetzungstypen.

Um Korrelationen zwischen Defekten und Bandverlauf mittels SNOM zu finden, ist es nötig, die Positionen der Defekte auf der Oberfläche bzw. im Quantenfilm zu kennen und sich an diesen Stellen die Emissionswellenlänge anzuschauen. Nun sieht die Oberfläche einer frisch gewachsenen Probe normalerweise aus wie in Abbildung 6.1 a). Man erkennt eine Terrassenstruktur auf der Oberfläche, jedoch keine Durchstoßpunkte von Defekten. Bei einer *üblichen* Defektdichte von $10^9/cm^2$ sollte der Scan von Abbildung 6.1 bei der Kantenlänge von $2\mu m$ ca. 40 Defekte aufweisen. Die Position der Defekte kann höchstens aus der Terrassenstruktur grob abgeschätzt werden, da die Defekte normalerweise an den Einbuchtungen der Terrassen zu finden sind [105]. Übereinstimmend damit weisen Proben niedriger Defektdichte oftmals einen nahezu parallelen Atomlagenverlauf an der Probenoberfläche auf, wie dargestellt in Abbildung 6.1 b). Dieses Kapitel stellt die Methoden zusammen, wie die Defekte in GaN künstlich sichtbar gemacht werden können.

6.2 Belegung der Oberfläche

Einen wichtigen Faktor bei Oberflächenuntersuchungen von GaN stellt die Vorgeschichte der Proben dar. Bereits bei kurzer Lagerzeit von einigen Tagen an Luft tritt eine Oberflächenbelegung auf. An warmen Tagen im Labor wurde schon nach einem Tag eine starke Belegung beobachtet.

Eine Art der Belegung scheint die Ausbildung einer relativ dicken (> 100 nm) Schicht aus losen Atomen bzw. Molekülen zu sein, die ein Messen der Oberflächentopologie mittels AFM nahezu unmöglich macht (Abbildung 6.2). Schaut man sich die Kraft-Abstands-Kurven in Abbildung 6 bei beiden Proben an, läßt sich leicht erklären, warum bei starker Oberflächenbelegung keine Messung mehr möglich ist: Bei der sauberen Probe sieht man einen fast linearen Anstieg der Dämpfung wenn sich der Cantilever der Probenoberfläche nähert. Dies wird begleitet durch einen deutlichen Phasensprung in der Oszillation. Bei der belegten Oberfläche schmiert der Dämpfungsanstieg über einen weiten Bereich aus (die Grafik zeigt einen Bereich von ca. 500 nm). Die Phase ändert sich ebenfalls nur sehr langsam verglichen mit der sauberen Probe. Dies deutet auf eine sehr dicke, viskose Oberflächenbelegung hin, die die wahre Oberfläche unter sich vergräbt.

Der Effekt der Belegung der Oberfläche mit einer dicken viskosen Schicht wurde nur bei Proben aus dem GaN-Materialsystem beobachtet. Im Reinraum erfolgt die Belegung der Oberfläche wesentlich langsamer als ausserhalb des Reinraums. Der einzige Unterschied zwischen der Luft im und ausserhalb des Reinraums besteht bei uns darin, dass die Luftfeuchtigkeit innerhalb des Reinraums geregelt wird. Dies deutet auf eine mit Wasser verbundene Belegungsschicht hin.

Die einfachste Methode zur Entfernung dieser Art von Oberflächenbelegung besteht im kurzzeitigen Heizen der Probe auf etwa $600^\circ C$ in einer Rapid Thermal Annealing (RTA)-Anlage. Die viskose Oberflächenbelegung konnte damit zuverlässig beseitigt werden. Nasschemische Reinigungsschritte dagegen führten in den meisten Fällen zu einer Verschmutzung der Oberfläche mit Fremdpartikeln, was nur durch äußerste Sauberkeit und vorherigem Auskochen aller Glasgefäße mit Reinigungslösung teilweise zu vermeiden war.

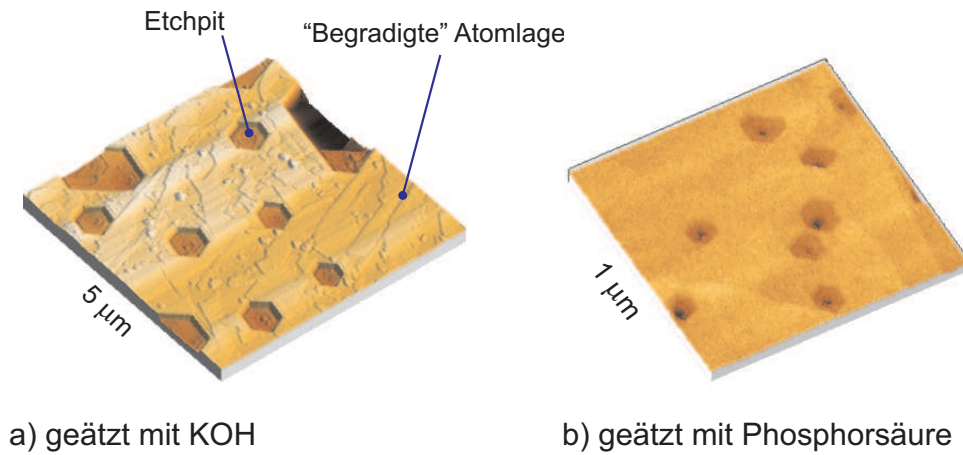


Abbildung 6.4: GaN-Oberflächen mit Etch-Pits

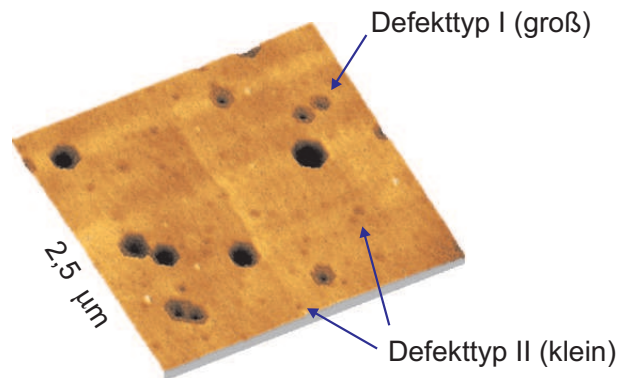


Abbildung 6.5: Etch-Pits verschiedener Größe

6.3 Nasschemisches Defektätzen

Anätzen von Defekten ist ein aus der Metallurgie bekanntes Verfahren. Dabei wird ausgenutzt, dass in der Umgebung von Defekten die Ätzrate geändert ist. Zum Anätzen von GaN eignet sich 180°C heiße Phosphorsäure (H_3PO_4) sowie 180°C heißes geschmolzenes Kaliumhydroxid (KOH) [106, 105], die an Defekten eine gesteigerte laterale Ätzgeschwindigkeit aufweisen, was zu größeren Löchern an den Positionen der Defekte führt (genannt Etch-Pits). Abbildung 6.4 zeigt AFM-Aufnahmen von mit KOH und Phosphorsäure angeätzten Proben. Bei der Probe a) fällt ein begradigter Verlauf der atomaren Terrassen auf. KOH führt zu einer Planarisierung der GaN-Oberfläche, die Pitdichten liegen unterhalb der wirklichen Defektdichte. Es wird vermutet, dass in unseren Versuchen KOH nur die Schraubenversetzungen dekorierte, was die niedrigen Pitdichten erklären würde. Dies entspricht nicht den Berichten von Visconti *et al.* [105], die mit KOH und Phosphorsäure die gleichen Pitdichten erreichten. Beim Ätzen mit Phosphorsäure scheint die Terrassenstruktur weitgehend erhalten zu bleiben, eine Planarisierung tritt nicht auf. Die Pitdichten stimmen mit den erwarteten Defektdichten von 10^9 cm^{-2} weitgehend überein.

Oftmals entstehen beim Anätzen Pits verschiedener Größe [105] (Abbildung 6.5). Größere Pits treten dabei mit einer wesentlich geringeren Dichte auf. Da mittels TEM-Untersuchungen unterschiedliche Versetzungstypen in GaN beobachtet wurden (siehe z.B. [107]), können die Unterschiede auf unterschiedliche Versetzungstypen zurückzuführen sein. In diesem Fall ist die Bestimmung der Defektdichte oft schwierig, da die kleineren Etch-Pits mit hoher Dichte

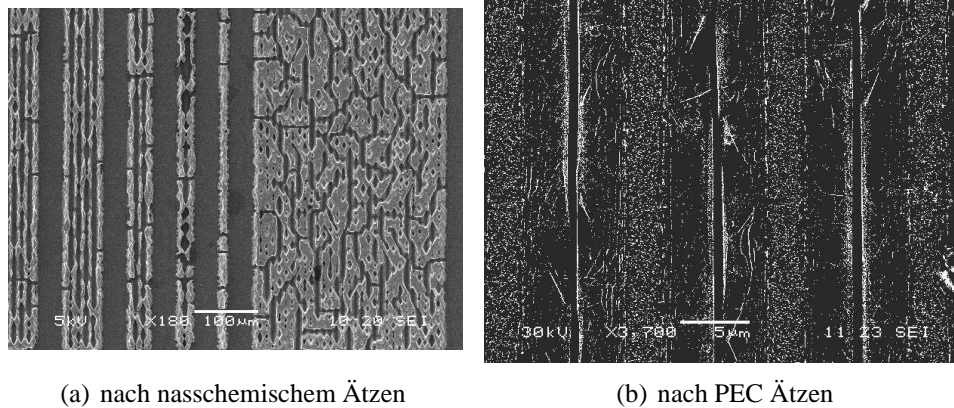


Abbildung 6.6: Defektdichte von ELOG-Strukturen: Elektronenmikroskopaufnahmen von angeätzten ELOG-Proben

erst nach langer Ätzzeit sichtbar werden. In manchen Fällen ist die Ätzgeschwindigkeit der großen Pits so groß, dass diese sich bereits überlappen, wenn die kleineren Defekte sichtbar werden. Dies führt dazu, dass die beim Auszählen ermittelte Defektdichte kleiner ist als die wirkliche Defektdichte. Ein weiteres Problem ergibt sich bei Proben, die keine glatte Probenoberfläche aufweisen, wie z.B. ELOG-Strukturen. Da die lateralen Ätzgeschwindigkeiten sehr viel größer sind als die Ätzgeschwindigkeit der c-Richtung, wird die Probe von den Seiten her zerstört bevor die Ätzzeit ausreicht, um Defekte sichtbar zu machen (siehe Abbildung 6.6 a).

Ebenso scheinen die Ätzzeiten von Probe zu Probe um etwa 30% zu variieren. Dies könnte im Zusammenhang stehen mit einer mehr oder weniger starken Oberflächenbelegung. Eine eindeutige Korrelation durch Untersuchung von annealten und nicht annealten Proben konnte jedoch nicht festgestellt werden. Die von uns ermittelten Ätzzeiten liegen mit 1h bis 1,5h bei 180°C H_3PO_4 meist oberhalb der in der Literatur zugänglichen Werte.

Die derart sichtbar gemachten (dekorierten) Defekte waren teilweise in den während der SNOM Messung gleichzeitig erhaltenen Oberflächentopographien zu erkennen. Somit konnte eine direkte Korrelation zwischen Defektposition und Emissionswellenlänge untersucht werden.

6.4 Photoelektrochemisches (PEC) Ätzen

Eine andere Methode zum Sichtbarmachen von Defekten ist das photo-elektro-chemische Ätzen. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass die Probe mit elektrischen Kontakten versehen werden muss. Bei dieser Methode werden die zum Ätzen erforderlichen Ladungsträger mit einer UV-Lampe generiert. An den Defekten ist die Rekombinationsrate zwischen Elektronen und Löchern gesteigert und diese bleiben als Nadeln, sogenannten Whiskern, stehen [108, 109]. Damit dekoriert dieses Verfahren genau die Art von Defekten, die elektrisch aktiv sind, und macht damit genau die interessante Gruppe von Defekten sichtbar. Der Einsatz dieses Verfahrens lohnt sich insbesondere bei Proben, die sich nicht nasschemisch anätzen lassen, wie z.B. ELOG-Strukturen [110]. Durch seitliches Anätzen kann hier sogar der Verlauf von Versetzungen sichtbar gemacht werden. Die mit diesem Verfahren ermittelten Defektdichten sind im Allgemeinen größer oder gleich den Pitdichten nasschemisch angeätzter Proben. Es ergibt sich

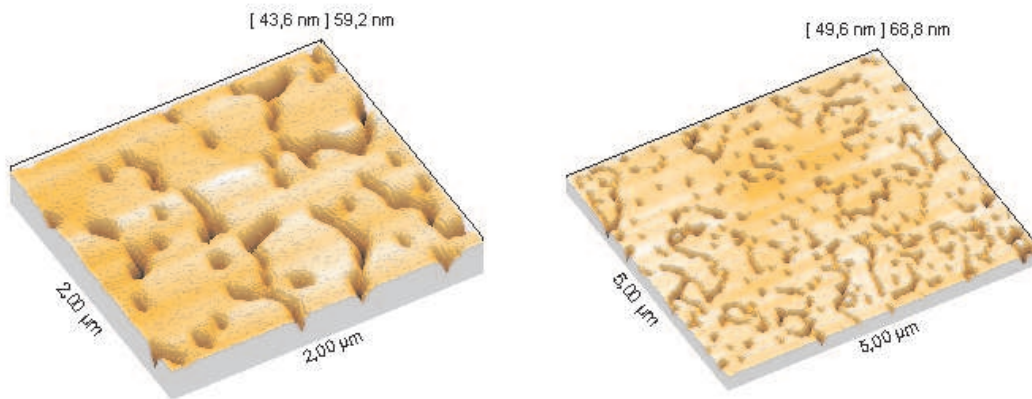


Abbildung 6.7: Tieftemperatur GaN-Schicht (Probe BS 334)

hier nicht das Problem, dass bei zu kurzer Ätzzeit nicht alle Defekte sichtbar werden.

Von den derart angeätzten Proben lassen sich die Defektdichten nun sehr einfach mit dem Elektronenmikroskop ermitteln. Die Nadeln erscheinen von oben betrachtet als weiße Punkte, wie gezeigt in Abbildung 6.6. Man erkennt in diesem Beispiel deutlich den Unterschied zwischen vertikal gewachsenem Bereich mit hoher Defektdichte und lateral gewachsenem Bereich mit niedriger Defektdichte.

Zur Positionsbestimmung der Defekte mittels SNOM eignet sich diese Art der Defektdedekoration nicht, da die dünnen Nadeln nicht mit einem Rasterkraftmikroskop abgetastet werden können.

6.5 Überwachsen mit einer Marker-Schicht

Bereits in der Einführung wurde erwähnt, dass sich beim InGaN-Wachstum an Versetzungen sogenannte V-Defekte bilden. Während in der Literatur eine zwingende Korrelation zwischen V-Defekt und Versetzung noch bezweifelt [50] und teilweise noch mit dem Vorhandensein von Indium in den Quantenfilmen in Verbindung gebracht wird, konnte in unserer Arbeitsgruppe die folgende Erkenntnis gewonnen werden: V-Defekte entstehen beim Wachstum von GaN / AlGaN / InGaN bei tiefer Temperatur (ca. 850°C) an den Stellen von Gitterdefekten. Die Beobachtung, dass V-Defekte nur im Bereich der Quantenfilme auftreten, ist gewissermaßen ein Zufall, da normalerweise nur die Quantenfilme bei niedriger Temperatur gewachsen werden. Abbildung 6.7 zeigt die AFM-Aufnahme einer Tieftemperatur-GaN-Schicht, die auf einem normalen, planaren GaN-Buffer gewachsen wurde. Man erkennt viele Löcher, die sogenannten V-Defekte. Die Pitdichte liegt bei ca. $2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ und entspricht damit den mittels nasschemischem Anätzen sowie PEC-Ätzen gefundenen Defektdichten derartiger Proben. Es fällt auf, dass die Defekte oft in Linien angeordnet sind. Eine derartige Defektverteilung wurde auch mit den anderen Defektdedekurationsverfahren beobachtet. Ein sehr schönes Beispiel davon zeigt ein elektrochemischer Ätzversuch mit Oxalsäure [111].

Sowohl Pitdichte also auch Anordnung der Pits lassen darauf schließen, dass mittels einer

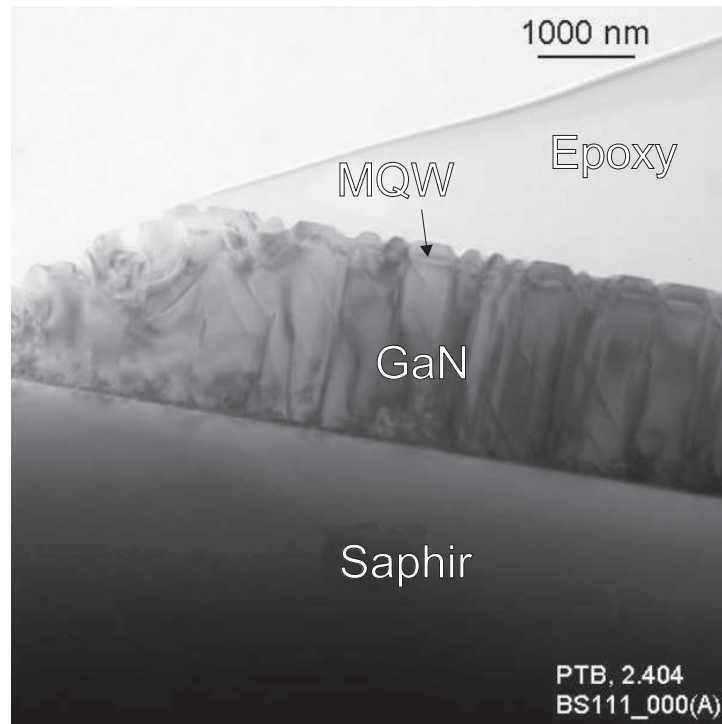


Abbildung 6.8: GaN-MQW-Struktur mit V-Defekten

Markerschicht wirklich alle Defekte dekoriert werden. Abbildung 6.8 zeigt die Probe BS111, eine GaN-Probe mit 8fach InGaN Quantenfilm. Man erkennt hier sehr gut, dass alle Threading Dislocations an der Oberfläche mit einem V-Defekt enden. Der Unterbau dieser Probe entspricht dabei der in Abbildung 6.7 auf Seite 78 gezeigten Schicht. Eine weitere Vergrößerung dieses TEM-Bildes zeigt Abbildung 9.12 auf Seite 113. Dort erkennt man, dass die V-Defekte bereits unterhalb der Quantenfilme entstanden sind und deshalb aus dem Unterbau der Probe stammen.

Das Verfahren der Tieftemperatur-Markerschicht ist das zuverlässigste Dekorationsverfahren für Defekte. Demzufolge erfolgt die Dekoration von Defekten bei InGaN-Quantenfilmproben mit einer ausreichenden Anzahl von Quantenfilmen automatisch. Es ist nur dafür zu sorgen, dass die Cap-Schicht nicht wieder zu einer Planarisierung der Oberfläche führt. Da hier wie beim nasschemischen Ätzen Löcher entstehen, lässt sich diese Art der Dekoration zur Bestimmung von Korrelationen zwischen Defekten und Emissionswellenlänge verwenden.

Kapitel 7

Temperaturabhängige Photolumineszenzmessungen

Die Begründung für die Ineffektivität der Defekte in GaN wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Es hat sich gezeigt, dass ein Grundproblem von vielen Veröffentlichungen darin besteht, dass sie an undefinierten oder „schlechten“ Proben durchgeführt wurden. Was bedeutet nun „schlechte“ Probe? Am besten lässt sich die Umkehrung dieser Frage beantworten: Was bedeutet eigentlich eine Probe ist „gut“. Einige Leute definieren „gut“ mit „guter Kristallqualität“. Im GaN Materialsystem ist dies jedoch schwieriger: Wie wir sehen werden, besitzt eine gute Probe teilweise sogar eine relativ schlechte Kristallqualität. Insofern ist folgende Definition in diesem Fall sinnvoller: Eine Probe ist umso besser, je besser sie leuchtet, genauer gesagt, je besser die interne Quantenausbeute ist.

7.1 Verfahren zur Bestimmung der internen Quantenausbeute

Die interne Quantenausbeute ν_{rad} ist definiert als Verhältnis von strahlend rekombinierenden zur Gesamtzahl der erzeugten Ladungsträger

$$\nu_{rad} = \frac{R_{rad}}{R_{rad} + R_{nonrad}} = \frac{1}{1 + \frac{R_{nonrad}}{R_{rad}}} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_{rad}}{\tau_{nonrad}}} \quad (7.1)$$

mit R_{rad} , τ_{rad} als strahlende und R_{nonrad} , τ_{nonrad} als nichtstrahlende Rekombinationsraten bzw. Lebensdauern. Wie im Abschnitt über GaN Grundlagen bereits erwähnt, ist eine nichtstrahlende Rekombination an einer Kristallfehlstelle im Normalfall sehr viel wahrscheinlicher als eine strahlende Rekombination.

Alle Phänomene, die die Beweglichkeit der Exzitonen (und damit die Wahrscheinlichkeit, zu einem Defekt zu gelangen) in irgendeiner Weise beeinflussen, wirken sich somit direkt auf die Helligkeit einer LED aus. In einem InGaN Quantenfilm gibt es mehrere Prozesse dieser Sorte:

1. Bei sehr niedrigen Temperaturen ist die Beweglichkeit der Exzitonen stark eingeschränkt. Geringe Potentialänderungen oder Störungen des Quantenfilms aller Art, beispielsweise durch Schwankungen der Filmdicke oder der In-Konzentration, führen zu einer Lokalisation der Ladungsträger.

2. Bei höheren Temperaturen ab etwa 100 K macht sich die Exzitonen-Dissoziation bemerkbar. Exzitonen besitzen aufgrund ihrer räumlichen Bindung eine höhere strahlende Rekombinationswahrscheinlichkeit als freie Ladungsträger.
3. Bei Temperaturen ab etwa 250 K macht sich die thermische Anregung von Ladungsträgern in die Barrieren bemerkbar. Dazu sind Energien von mindestens der halben Bandlückendifferenz zwischen Barriere und Well erforderlich [112].

Da diese Prozesse thermisch aktiviert sind, verhalten sich die damit verbundenen Rekombinationsraten proportional zu $\exp(E/(k_B T))$, wobei E die Aktivierungsenergie darstellt.

Bei tiefen Temperaturen kann sich zusätzlich noch die Temperaturabhängigkeit der Multiphononrekombination auswirken. P. Michler *et al.* [59] haben am Beispiel GaAs gezeigt, dass die nichtstrahlenden Rekombinationszeiten bei tiefen Temperaturen durchaus länger als die strahlenden Rekombinationszeiten sein können. In diesem Fall ist die nichtstrahlende Rekombination an einer entsprechenden Störstelle nicht mehr wesentlich wahrscheinlicher als eine strahlende Rekombination, und dieser Prozess sollte in Form einer weiteren Aktivierungsenergie in der Temperaturabhängigkeit der Emissionsintensität auftauchen.

Bei dieser Betrachtung vernachlässigt wird eine Änderung der strahlenden Rekombinationswahrscheinlichkeit, die proportional zur Temperatur sein sollte [113].

Die gesamte nichtstrahlende Lebensdauer lässt sich aus der Summe der Inversen der Einzel-Lebensdauern beschreiben:

$$\frac{1}{\tau_{nonrad}} = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} + \dots = c_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + c_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{k_B T}} + \dots \quad (7.2)$$

Für die Quantenausbeute ergibt sich nun:

$$\nu_{rad} = \frac{1}{1 + \tau_{rad} \cdot (c_1 e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + c_2 e^{-\frac{E_2}{k_B T}} + \dots)} \quad (7.3)$$

Wie es sich für thermisch aktivierte Prozesse gehört, führen diese dazu, dass die nichtstrahlende Rekombinationszeit für $T \rightarrow 0$ gegen Unendlich geht und damit die Quantenausbeute gleich 1 wird. Da es sich bei allen Prozessen um quantenmechanische Effekte handelt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass die damit verbundenen Raten bei Extrapolation auf 0 K nicht gänzlich verschwinden, sondern ein durch Tunnelphänomene verursachter Offset übrig bleibt. Dieser ist aus den hier dargestellten Messungen nicht ermittelbar und wird hier ebenfalls vernachlässigt.

Nehmen wir nun die Lumineszenzintensität einer Probe bei einer sehr tiefen Temperatur, bei der wir annehmen, dass die Quantenausbeute gleich 1 ist, als Referenzwert, können wir damit die interne Quantenausbeute bei beliebigen Temperaturen bestimmen. Was „tiefe Temperatur“ bedeutet, kann man aus der Temperaturabhängigkeit der Lumineszenz einer Probe ermitteln: Die Temperatur ist genau dann tief genug, wenn sich die Emissionsintensität bei weiterem Abkühlen nicht weiter erhöht. Ebenso muss sichergestellt sein, dass genügend Ladungsträger erzeugt werden, so dass bei tiefen Temperaturen die strahlende Rekombination wirklich dominiert. Dies lässt sich durch Auftragen von Intensität pro Leistung über der Leistung überprüfen. Die Leistungsabhängigkeit liefert uns noch weitere Informationen: Das Verhältnis zwischen strahlender und nichtstrahlender Rekombinationsrate ändert sich bei Änderung der Leistung. Ist die nichtstrahlende Rekombinationszeit insgesamt wesentlich kürzer als die strahlende Rekombinationszeit, sollte die Leistung keinen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeitskurve haben. Spielt dagegen die nichtstrahlende Rekombinationsgeschwindigkeit eine Rolle, sollte

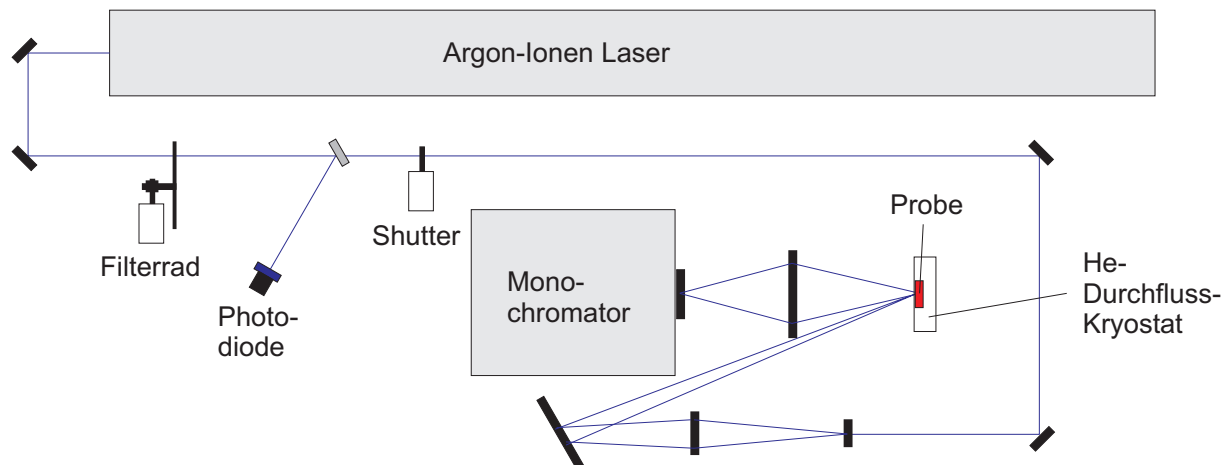


Abbildung 7.1: Aufbau der Apparatur zur vollautomatischen temperatur- und leistungsabhängigen Photolumineszenzmessung

der damit verbundene Intensitätsabfall zu höheren Temperaturen hin bei höheren Anregungsleistungen geringer ausfallen als bei niedrigeren Anregungsleistungen. Kürzer formuliert: Der Faktor von der entsprechenden Exponentialfunktion sollte bei höherer Anregungsleistung kleiner werden. Ebenso leistungsabhängig ist die Exzitonendissoziation, sie wird wahrscheinlicher bei einer geringeren Anregungsleistung. Der entsprechende Faktor vor der Exponentialfunktion sollte bei Erhöhung der Anregungsleistung ebenfalls kleiner werden. Nicht mit der Leistung ändern sollten sich die thermischen Aktivierungsenergien der einzelnen Prozesse.

7.2 Messaufbau

Für Messungen der Quantenausbeute wurden Teile des SNOM-Aufbaus, d.h. Laser und Monochromator, zur Durchführung vollautomatischer temperatur- und leistungsabhängiger Photolumineszenzmessungen mitverwendet (siehe Abbildung 7.1).

Um vollautomatische Messungen zu ermöglichen, wurde zur Leistungsregelung ein stufenloses Filterrad verwendet, das über einen Schrittmotor gesteuert wurde. Die Ermittlung der durchgelassenen Leistung erfolgte über eine Photodiode. Um eine zuverlässige vollautomatische Temperaturregelung zu ermöglichen, wurden 9 verschiedene PID Parametersätze mittels eines eigenen PID-Parameter-Ermittlungsprogramms aufgenommen, die für jede Zieltemperatur eine Interpolation der benachbarten PID-Parametersätze durchführt und den resultierenden Satz in den Temperaturregler lädt. Die Feststellung der Temperaturstabilität erfolgte durch Berechnung der Standardabweichung der Isttemperaturen der letzten Minuten bezüglich des Sollwertes.

Die Berechnung der Quantenausbeute geschieht folgendermaßen: Zunächst wird für jede Temperatur und jede Leistung das Integral über einen ausgewählten Bereich des Spektrums, das die Probenemission enthält, gebildet. Vor der Integration wird ein linearer Untergrund abgezogen, der sich aus den Intensitäten links und rechts eines vorher definierten Auswahlbereiches ergibt. Dadurch wird erreicht, dass ein eventuell vorhandener „schräger“ Untergrund keinen Beitrag zum Integral liefert. Dies ist insbesondere für kleine Leistungen wichtig, bei denen sich äußere Störeinflüsse im Spektrum leichter bemerkbar machen. Die erhaltene integrierte Leistung wird durch die mit der Photodiode ermittelte Leistung dividiert. Das Maximum

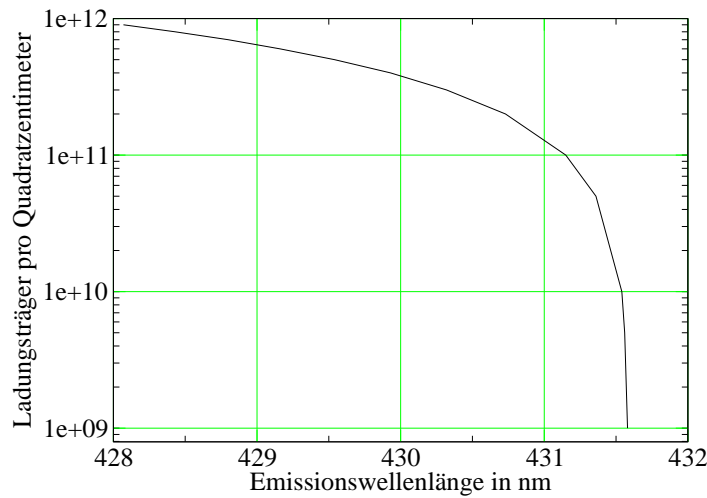


Abbildung 7.2: Abhängigkeit zwischen Ladungsträgerdichte und Emissionswellenlänge

dieses Quotienten für alle Leistungen und Temperaturen wird gleich 1 gesetzt und dient zur Normierung aller derart erhaltenen Daten.

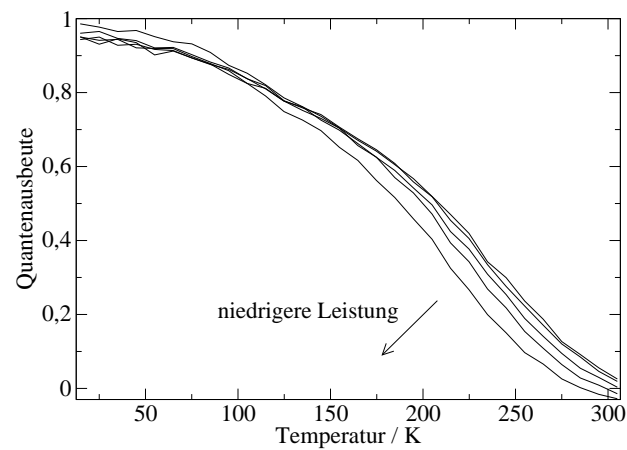
Durch diese Normierung erhält man sofort durch Ablesen die interne Quantenausbeute bei Raumtemperatur. Diese Annahme ist nur dann vertrauenswürdig, wenn sich die Quantenausbeute bei tiefen Temperaturen als nahezu konstant erwiesen hat sowie wenn die Quantenausbeute-Leistungs-Kurve bei tiefster Temperatur einen möglichst konstanten Verlauf aufweist.

Um die Empfindlichkeit der Messungen gegenüber thermischen Bewegungen gering zu halten, wurde der Anregungslaser absichtlich etwas defokussiert. Auf diese Weise lassen sich Leistungsichteänderungen, die durch geringe Schwankungen des Abstandes zwischen Fokussierlinse und Probe verursacht werden, klein halten. Dieses Vorgehen hat jedoch den Nachteil, dass die Anregungsleistungsdichte von Probe zu Probe unterschiedlich war und sich schlecht reproduzieren lässt. Um die Proben dennoch vergleichen zu können, kann man sich die Wellenlängenverschiebungen in Abhängigkeit von der gemessenen Anregungsleistung anschauen. Als Vergleich wurden mit dem im Anhang dargestellten Schrödinger-Poisson-Rechner die Emissionswellenlängen für einen um 430 nm emittierenden, 2.5 nm breiten Quantenfilm berechnet (siehe Abbildung 7.2). Die maximale Ladungsträgerdichte erhält man dann ungefähr aus der Wellenlängenverschiebung zwischen niedrigster und höchster Leistung unter der Annahme, dass bei niedrigsten Anregungsleistungen noch keine nennenswerte Feldabschirmung stattfindet.

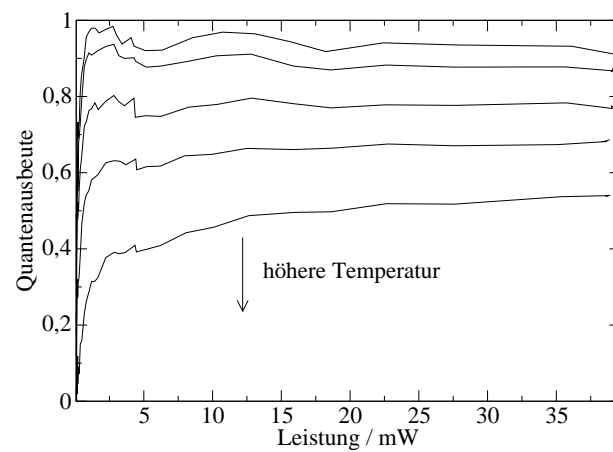
7.3 Typische Ergebnisse

Abbildung 7.3 zeigt die typischen Verläufe einer temperatur- und leistungsabhängigen Photolumineszenzmessung. Diese Messung wurde an einer InGaN Quantenfilmprobe mit zwei Quantenfilmen durchgeführt. Für die temperaturabhängigen Messungen wurden 5 Leistungen im Bereich von 0 mW und 40 mW ausgewählt (Focus auf der Probe im Bereich von 10 bis 100 μm). Bei den leistungsabhängigen Messungen wurden 5 Temperaturen aus dem Bereich von 0 K bis 300 K ausgewählt. Je höher hier die Temperatur, desto niedriger die Quantenausbeute.

Man erkennt, dass bei tiefen Temperaturen die Quantenausbeute nahezu konstant ist und



(a) Quantenausbeute über Temperatur



(b) Quantenausbeute über der Leistung

Abbildung 7.3: Temperatur- und leistungsabhängige Messung

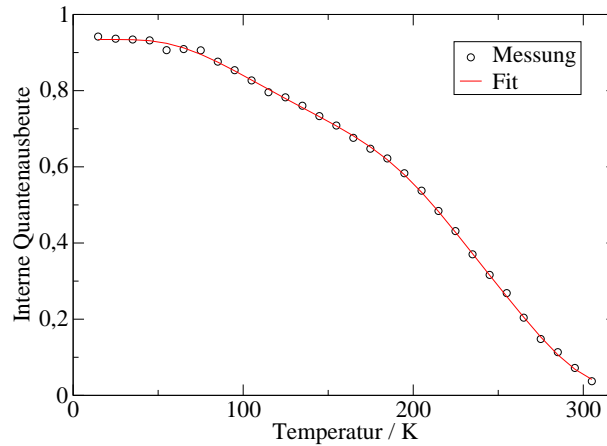


Abbildung 7.4: Temperaturabhängige Photolumineszenzmessung, gefittet mit dem Ausdruck 7.3

dann zu höheren Temperaturen immer schneller abfällt. Dieser Abfall ist umso stärker, je niedriger die Anregungsleistung ist. Ebenfalls sieht man, dass bei niedrigeren Temperaturen die Quantenausbeute nahezu unabhängig von der Anregungsleistung ist; zu höheren Temperaturen fällt die Quantenausbeute bei Verringerung der Anregungsleistung ab.

7.3.1 Interpretation der temperaturabhängigen Quantenausbeuten

Abbildung 7.4 zeigt die temperaturabhängige Photolumineszenzmessung einer durchschnittlichen InGaN Multi-Quantum-Well-Probe. Die Messdaten wurden mit einer im Vergleich zu Gleichung 7.3 etwas modifizierten Funktion angefitet: Es werden nach wie vor drei Energien verwendet, die letzten beiden sind jedoch so gross, dass sie als Emission in die Barriere betrachtet werden müssen. Dies ergibt Aktivierungsenergien, die bei der halben und ganzen Confinementenergie des Quantumwells liegen müssen. Die Aktivierung mit der halben Energie ist jedoch zusätzlich noch proportional zu \sqrt{T} und die mit der vollen Confinementenergie ist proportional zu T^{-1} , wodurch sich folgende Fitfunktion ergibt:

$$\nu_{rad} = \frac{I_0}{1 + \tau_{rad} \cdot (c_1 e^{-\frac{E_1}{k_B T}} + c_2 \sqrt{T} e^{-\frac{E_2}{k_B T}} + c_3 T e^{-\frac{E_3}{k_B T}})} \quad (7.4)$$

Beim obigen Fit ergeben sich die Energien 25 meV, 150 meV und 440 meV. Die letzte der Energien ist aus Gründen des Temperaturbereichs mit dem größten Fehler behaftet. Für den Fall, dass die Normierung auf die maximale Emission stimmt, ergibt sich aus dem Fit für den Parameter I_0 ein Wert, der relativ nahe bei 1 liegt. In diesem Fall liegt er bei 0.93, was bedeutet, dass die Normierung zulässig ist. Aus dem Fit lässt sich nun ein noch genauerer Wert für die Quantenausbeute bei Raumtemperatur bestimmen, indem man nach Anfiten der Funktion $I_0 =$

¹Diese Faktoren stammen aus der Änderung der Zustandsdichte mit der Temperatur, siehe Michler *et al.* [112]. Sie haben allerdings nahezu keinen Einfluss auf das Fitergebnis ;-). Dies lässt sich ganz einfach erklären: Zieht man den Faktor mit in die Exponentialfunktion hinein, wird er nahezu zu einer additiven Konstanten. $\log(T)$ ändert sich im ausschlaggebenden Wertebereich T nunmal wesentlich langsamer als $1/T$. Bei einer Aktivierungsenergie von beispielsweise 300 meV wirkt der Faktor \sqrt{T} etwa wie ein konstanter Vorfaktor 17 (ausprobieren!). Da die Faktoren vor den Exponentialfunktionen freie Fitparameter sind, ändert sich das Fitergebnis dadurch kaum.

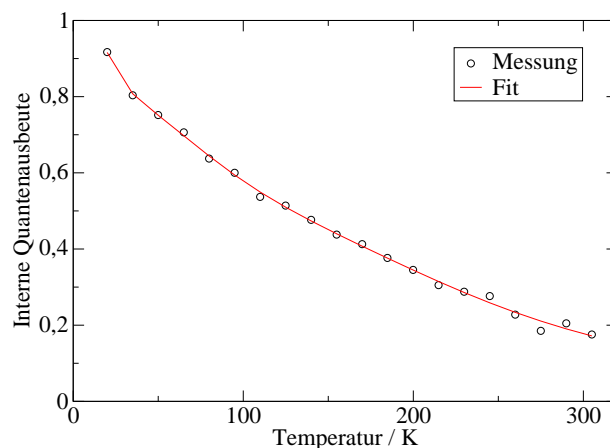


Abbildung 7.5: Nicht konstante Quantenausbeute bei tiefen Temperaturen. Der Fit mit dem Ausdruck 7.3 liefert eine Quantenausbeute von nur etwas über 1%.

1 setzt, und mittels der so erhaltenen Funktion den Wert für $T = 290$ K bestimmt. Man umgeht dabei den Fehler, den man durch die Normierung bei einer Temperatur > 0 K gemacht hat. Der Fit liefert für die Quantenausbeute bei Raumtemperatur einen Wert von ca. 12%, was etwas größer ist als der aus den Messdaten direkt ablesbare Wert.

Dies funktioniert sogar bei Proben, die bei den tiefsten mit der Apparatur erreichbaren Temperaturen noch kein konstantes Verhalten bezüglich der Quantenausbeute zeigen. Abbildung 7.5 zeigt eine InGaN Quantenfilmprobe ohne AlGaN-Barriere, die schon bei tiefen Temperaturen einen starken Abfall in der Quantenausbeute zeigt. Zur Normierung des Diagramms wurde wiederum die maximale Emission gleich 1 gesetzt. Fälschlicherweise liefert dies beim Blick auf das Diagramm anscheinend eine Quantenausbeute von etwa 20% bei Raumtemperatur. Fittet man nun die Messkurve an, ergibt sich durch obengenanntes Verfahren durch Setzen von $I_0 = 1$ in der Fitfunktion nur noch eine Quantenausbeute von etwas über 1%, was eher der Realität entspricht. Man erkaufte sich dies allerdings mit einer wesentlich schlechteren Fitgenauigkeit bei der kleinsten Aktivierungsenergie, da weniger aussagekräftige Messpunkte zur Verfügung stehen.

7.3.2 Temperaturabhängigkeit der reinen GaN-Emission

Abbildung 7.6 zeigt den typischen Intensitätsverlauf einer Bulk-GaN-Emission bei Änderung der Temperatur. Im Gegensatz zu InGaN-Material können hier die Ladungsträger nahezu ungehindert zu den Defekten gelangen [62], und die Lumineszenz fällt zu hohen Temperaturen hin stark ab. Die Abhängigkeit der Quantenausbeute von der Temperatur lässt sich hier nicht ausschließlich durch thermisch aktivierte Prozesse beschreiben: Es wird hier nicht beobachtet, zumindest nicht in diesem Temperaturbereich, dass die Quantenausbeute zu tiefen Temperaturen hin konstant wird. Bei höheren Temperaturen wird die Quantenausbeute wie auch in Quantenfilmen beeinflusst durch Temperaturabhängigkeit der Exzitonen-Dissoziation [46] sowie wahrscheinlich durch die Temperaturabhängigkeit von Multiphononprozessen.

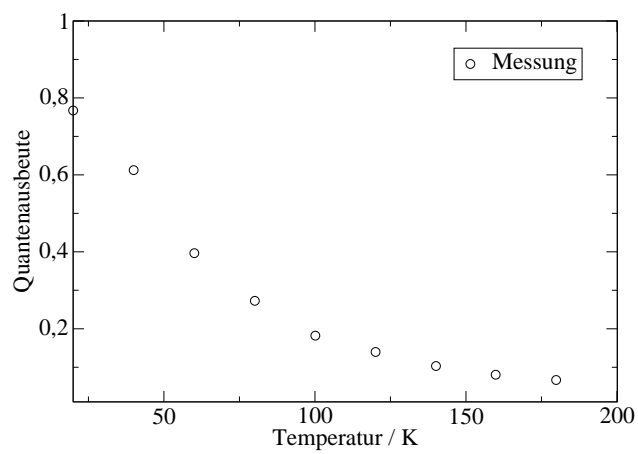


Abbildung 7.6: Temperaturabhängige Photolumineszenz von Bulk-GaN

Kapitel 8

SNOM-Messungen an GaN-Strukturen

Wie schon in Abschnitt 7.3.2 anhand der temperaturabhängigen Photolumineszenzmessung gezeigt, wirken in reinem GaN Defekte als effektive nichtstrahlende Rekombinationszentren. In einer optischen Messung mit hoher Ortsauflösung werden sie deshalb als dunkle Stellen sichtbar. Der durchschnittliche Defektstand bei einer normal gewachsenen GaN-Probe auf Saphir oder SiC liegt etwa bei ca. 300 nm. Theoretisch reicht die Auflösung des optischen Nahfeldmikroskops aus, um einzelne Defekte auflösen zu können. In der Praxis hat es sich jedoch als extrem schwierig erwiesen, an GaN-Proben wirklich Messungen mit höchster Auflösung durchzuführen. Was man zunächst spontan denken möchte, ist, dass ja zumindest bei tiefen Temperaturen die Intensität der GaN-Emission ausreichen müsste, um auch bei einer Faser mit kleiner Apertur noch ein messbares Signal zu finden. Dies ist in der Tat auch wahr, jedoch muss dazu die Einkopplung optimal justiert sein. Diese Justage funktioniert allerdings nur ausserhalb des Kryostaten, da man die Probenlumineszenz sehen muss, um die Apparatur gut zu justieren. Wenn man diese Justage-Prozedur mit einer gut leuchtenden InGaN-Probe durchführt, verhindert die chromatische Aberration der Apparatur, insbesondere des Mikroskopobjektivs für die Fasereinkopplung und die Lichtausbreitung innerhalb der Faser selbst, dass bei einer Justage auf eine Wellenlänge auch Emissionen anderer Wellenlängen detektiert werden können. Desweiteren können sich beim Abkühlen im Kryostaten Ablagerungen an der Faserspitze bilden, weshalb in manchen Fällen die Apertur der Faser durch einen leichten Druck gegen die Probenoberfläche wieder hergestellt werden muss. Dieser Effekt lässt sich nicht unterscheiden von einer Dejustierung. Ebenso haben sich nach vielen Messungen die Hinweise verdichtet, dass

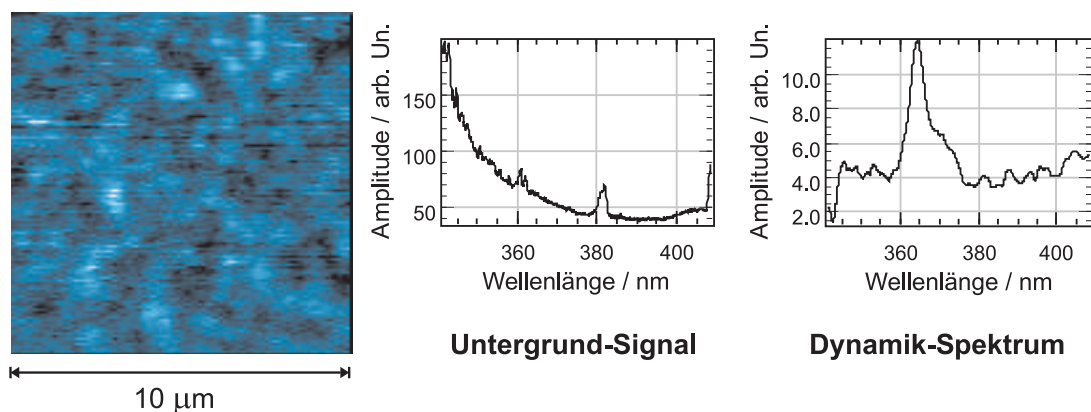


Abbildung 8.1: Optisches Intensitätsbild einer GaN-Struktur

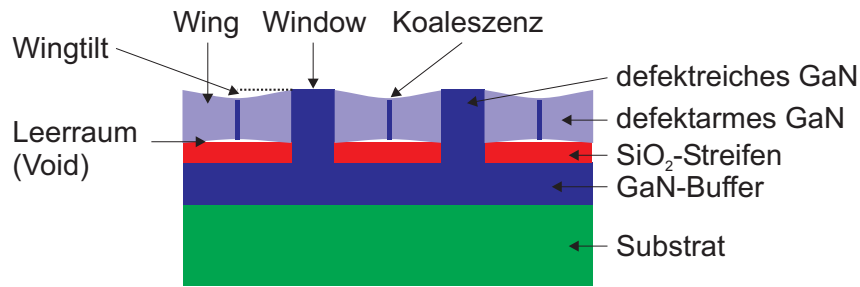


Abbildung 8.2: Schichtstruktur und Bezeichnungen beim Standard-ELOG-Verfahren

beim Abkühlprozess sich an der Probenoberfläche ablagernde Schichten ebenfalls zu einer verminderten Auflösung führen.

Die vielen Fehlermöglichkeiten und die Probleme bei der Justage haben dazu geführt, dass Messungen an GaN Proben bei tiefen Temperaturen nur mit Fasern mit großer Apertur und dementsprechend schlechterer Auflösung funktioniert haben. Die Wahrscheinlichkeit, derart hochqualitative Messungen zu erhalten, dass wirklich die Defektdichte durch Auszählen von dunklen Punkten erhalten werden kann, ist sehr gering. Die anderen Methoden der Defektdichtebestimmung (siehe Kapitel 6) haben sich als sehr viel praktikabler erwiesen. Abbildung 8.1 zeigt ein typisches optisches Intensitätsbild einer n-GaN-Probe (hier mit AlGaIn-Buffer) bei Raumtemperatur. Man erkennt eine sehr inhomogene Lumineszenzverteilung, bei der es aufgrund der Überlappung der dunklen Gebiete unmöglich ist, Defekte als einzelne dunkle Punkte auszumachen. Die nebenstehenden Diagramme zeigen das Untergrundsignal, das mehr als zehnmal größer ist als das eigentliche Messsignal. Das Dynamik-Spektrum gibt die maximalen Intensitätsschwankungen an. Die mittlere Intensität liegt etwa bei 8 Counts. Das Intensitätsbild ist dementsprechend verrauscht.

Auch von anderen Arbeitsgruppen wurde die Lumineszenz von Bulk-GaN untersucht, die dort erhaltenen Ergebnisse sind von ähnlich schlechter Qualität. In einer Veröffentlichung wird von einer Korrelation zwischen gelber Lumineszenz und den Terrassenstrukturen einer GaN-Oberfläche berichtet [114], wobei es, wie in Kapitel 5 erwähnt, sehr schwierig ist, topographiebedingte Artefakte von echten Ergebnissen zu trennen und die Beurteilung der Qualität einer derartigen Veröffentlichung von Aussenstehenden nahezu unmöglich ist.

8.1 Optimierung von ELOG-Strukturen

Andererseits ist die Auflösung mehr als ausreichend, die Effizienz von defektreduzierenden Maßnahmen wie die des Epitaxial Lateral Overgrowth, kurz ELOG, zu untersuchen. Man erhält dabei mit dem SNOM nicht nur qualitative Informationen über die Defektdichte sondern auch über die relative Verspannung des Materials, da diese eine Verschiebung der Emissionswellenlänge verursacht. Wie schon vorher erwähnt, wird defektreduziertes Material zwingend für die Herstellung von Laserdioden benötigt.

Selektives Wachstum ist schon seit langem von anderen Materialsystemen her bekannt (z.B. [115]), die ersten Versuche mit selektivem GaN-Wachstum stammen von Ende 1994 [116, 117].

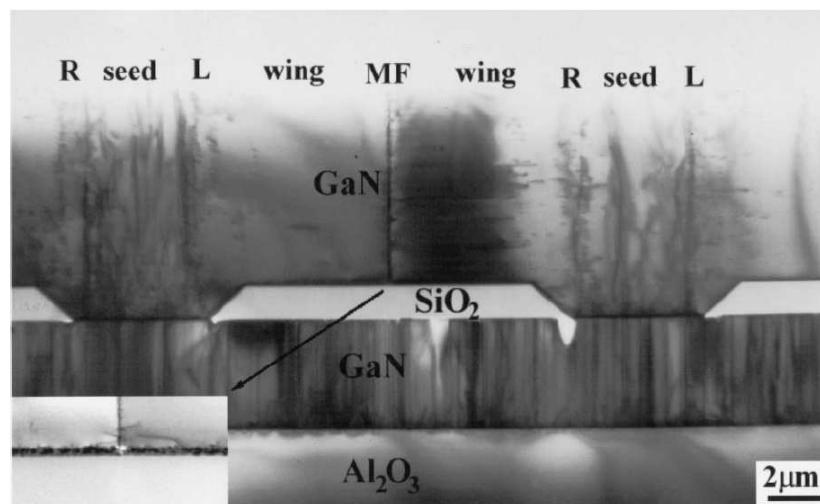


Abbildung 8.3: Seitliche TEM-Aufnahme einer konventionellen ELOG-Struktur, aus [118]

8.1.1 Messungen an konventionellen ELOG-Strukturen

Die in diesem Abschnitt dargestellten Messungen dienen zwei Zielen: Einerseits, um die Materialqualität der Proben zu beurteilen und andererseits um die Funktionsweise des optischen Nahfeldmikroskops zu optimieren. Die Eigenschaft der ELOG-Proben, eine von der Topographie sehr unabhängige Lumineszenz zu zeigen, macht sie zu idealen Referenzproben, mit der die Funktionsfähigkeit des optischen Nahfeldmikroskops unzweifelhaft überprüft werden konnte. Dem Leser soll die Plausibilität der hier dargestellten Messergebnisse eine Beurteilung der Aussagekraft der in den darauf folgenden Abschnitten dargestellten Messergebnisse ermöglichen.

Abbildung 8.2 zeigt die Schichtstruktur eines Standard-ELOG-Wachstumsprozesses¹, wie sie die im Folgenden untersuchte Probe aufweist. Dazu wird eine, in diesem Fall aus SiO_2 bestehende Streifenmaske auf eine bereits epitaktisch gewachsene GaN -Schicht aufgebracht. Nach diesem Zwischenschritt wird weiter gewachsen. Da GaN nicht auf SiO_2 aufwächst, erhält man zunächst ein säulenartiges Wachstum. Durch geeignete Wahl der Wachstumsparameter lässt sich eine hohe laterale Wachstumsgeschwindigkeit einstellen, wodurch die maskierten Bereiche lateral überwachsen werden. Durch das laterale Wachstum erhält man oberhalb der Masken nahezu defektfreies Material. Abbildung 8.3 zeigt eine seitliche Transmissionselektronenmikroskop (TEM)-Aufnahme einer solchen Struktur. Es ist gut zu erkennen, wie die Maske die vertikal verlaufenden Versetzungen abblockt und über den Masken die Materialqualität deutlich verbessert ist. In den Bereichen zwischen den Masken dagegen ist die Materialqualität wesentlich schlechter. Ebenso gut zu erkennen ist die Versetzungslinie, die sich im Koaleszenzbereich gebildet hat (im Bild mit „MF“ bezeichnet).

Neben einer aufwendig zu preparierenden TEM-Aufnahme kann man die Wirksamkeit der Defektreduktion auch anders überprüfen: In Kapitel 6 haben wir einige Methoden zur Ermittlung der Defektdichte kennengelernt. Es hat sich herausgestellt, dass das nasschemische Ätzen aufgrund der Morphologie der Proben nicht anwendbar ist: Die Struktur der Probe wird durch den Ätzvorgang zerstört, bevor die einzelnen Defekte stark genug angeätzt wurden, um eine zuverlässige Bestimmung der Defektdichte zu ermöglichen. Als wesentlich zuverlässiger

¹Für eine Übersicht über verschiedene ELOG-Verfahren siehe z.B. [119, 120]

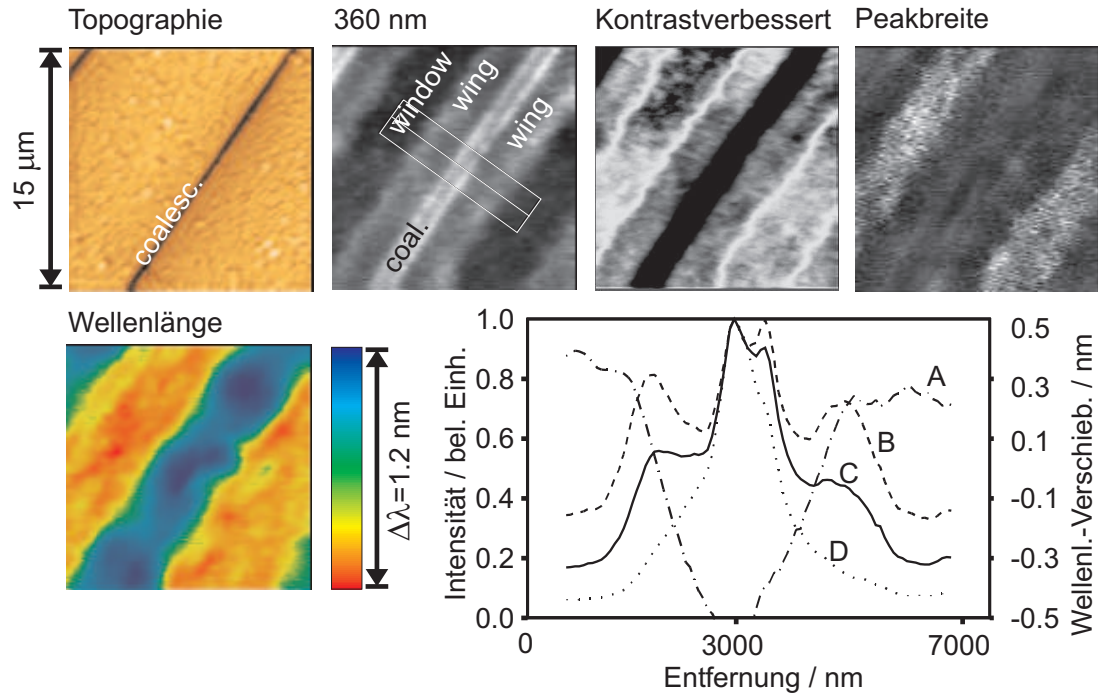


Abbildung 8.4: Tieftemperatur SNOM-Messung an einer GaN-ELOG-Struktur; die Bilder zeigen die verschiedenen Informationen, die eine SNOM-Messung liefert. Das Diagramm gibt die Information der im Wellenlängenbild markierten Region wieder: Kurve A beschreibt die Verschiebung des Emissionsmaximums, Kurven B bis D die Intensitäten bei den Wellenlängen 360 nm, 358,5 nm und 356,2 nm.

hat sich die Methode des PEC-Ätzens erwiesen. In Abbildung 6.6 auf Seite 77 haben wir bereits das Elektronenmikroskopbild einer PEC-geätzten ELOG-Struktur gesehen. Man erkennt dort sehr schön die vertikal gewachsenen Streifen hoher Defektdichte mit einer Breite von ca. $3 \mu\text{m}$ und die dazwischenliegenden Bereiche lateralen Wachstums mit ca. $7 \mu\text{m}$.

Weitergehende Aussagen erhält man durch eine Messung mit dem SNOM. Abbildung 8.4 zeigt eine Tieftemperaturmessung einer von OSRAM hergestellten ELOG-Struktur, die im Wachstum den Proben aus den Abbildungen 8.3 und 6.6 ähnelt. Sie ist ebenfalls entstanden durch Überwachsen eines mit einer SiO_2 -Streifenmaske versehenen GaN-Buffers. Die einzelnen Streifen sind noch nicht vollständig zusammengewachsen, in der Topographie ist der fehlende Bereich sehr gut durch eine schwarze Linie erkennbar. Die in der Topographie sichtbare Oberflächenrauigkeit stellt allerdings nicht die wirkliche Oberflächenrauigkeit da, sondern die einer beim Abkühlungsprozess im Kryostaten angelagerten Verunreinigungsschicht. Der lateral gewachsene Bereich ist im optischen Intensitätsbild gut als heller Streifen erkennbar. Im kontrastverbesserten Bild sieht man deutlich die unterschiedlichen Wachstumsmodi: Der vertikal gewachsene Bereich (Window) zeigt punkt- oder kreisförmige Lumineszenzänderungen, im lateral gewachsenen Bereich sind die Intensitätsschwankungen eher als Linien in Wachstumsrichtung erkennbar. (Die auftretenden weißen Linien in der Kontrastverbesserung sind ein Artefakt der Kontraständerung). Sehr deutlich erkennbar ist ebenfalls eine erhöhte Peakbreite im vertikal gewachsenen Bereich, was auf Schwankungen der Emissionswellenlänge hindeutet, die das Mikroskop nicht mehr lateral auflösen kann. Diese werden verursacht durch die unterschiedlichen Verspannungszustände in der Nähe und zwischen den Defekten.

Neben der Intensität und der Peakbreite unterscheiden sich Wing und Window auch deutlich in der Emissionswellenlänge. Während diese im vertikal gewachsenen Bereich nahezu konstant

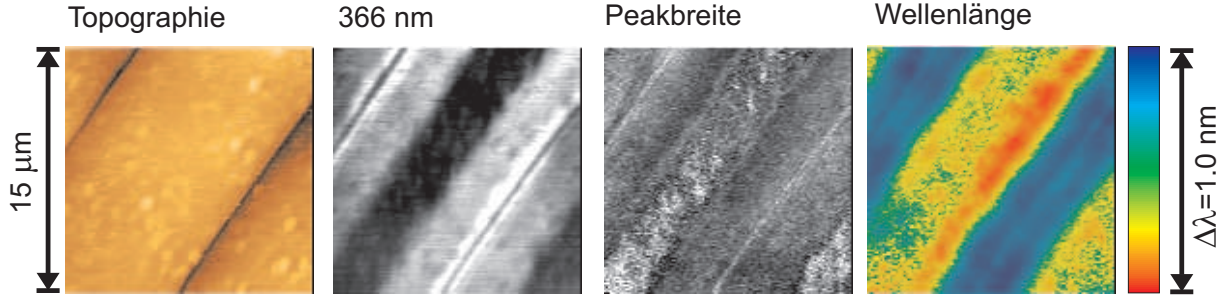


Abbildung 8.5: Raumtemperatur SNOM-Messung an einer GaN-ELOG-Struktur; die Bilder zeigen die selbe Probe wie in Abbildung 8.4, jedoch nun bei Raumtemperatur.

ist, nimmt die Emissionswellenlänge vom Interface zwischen Wing und Window bis zur Koaleszenzregion nahezu linear ab. Am besten erkennt man dies an Kurve A im Diagramm, da die Farbpalette im Wellenlängenbild einen abrupteren Übergang vortäuscht.

Auffällig ist eine weiter erhöhte Lumineszenz im Bereich der Koaleszenzregion. Aus Kurve D im Diagramm kann man ablesen, dass diese hellere Emission kurzwelliger ist als die Emission von anderen Stellen im Wing-Bereich.

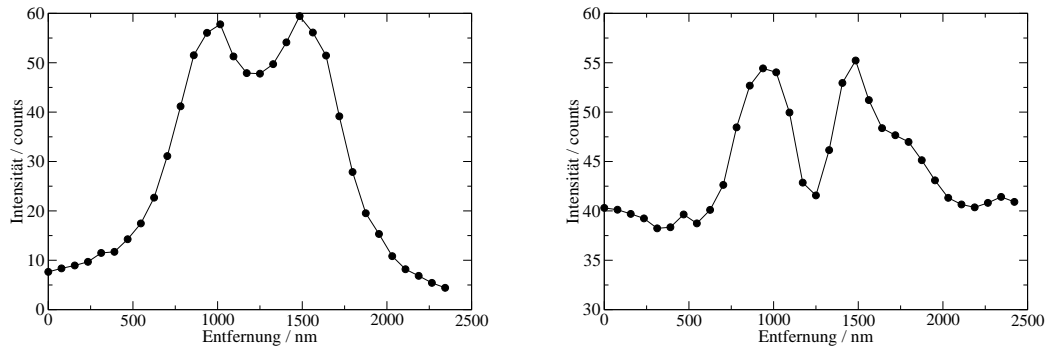
Abbildung 8.5 zeigt nun die selbe Probe bei Raumtemperatur. Die laterale Auflösung der Faser ist hier allerdings etwas besser. Der größte Unterschied ist der, dass die Differenz zwischen den Emissionsintensitäten des Window und des Wing-Bereiches hier wesentlich stärker ist. Wie schon am Anfang des Kapitels erwähnt, liegt das daran, dass die Defekte bei diesen Temperaturen sehr stark als nichtstrahlende Rekombinationszentren wirken. Der vertikal gewachsene Bereich hat hier etwa ein Drittel der Emissionsintensität des lateral gewachsenen Bereiches. Wenn man die Topographie mit dem Intensitätsbild vergleicht, erkennt man, dass die dunklen Punkte in den Wings verursacht werden durch Verunreinigungen auf der Oberfläche und nicht durch Inhomogenitäten im Wing selbst. Auch bei Raumtemperatur erkennbar ist die vergrößerte Peakbreite in der vertikal gewachsenen Region. Die Wellenlängenverschiebungen zwischen Window und Wing unterscheiden sich ebenfalls kaum von der Tieftemperaturmessung, die gesamte Emission ist entsprechend der Temperaturabhängigkeit des GaN-Bandgaps einige Nanometer langwelliger als bei tiefer Temperatur.

Eine Untersuchung der absoluten Peakbreite ist bei SNOM-Messungen an reinen GaN-Proben nicht aussagekräftig, da aufgrund der bei SNOM-Messungen kleinen Signalstärke sowie der Schmalheit der GaN-Emission die Auflösung des Monochromators bei der verwendeten Spaltbreite zu gering ist.

Die Wellenlängenverschiebung zwischen lateral und vertikal gewachsenem Bereich liegt im Mittel bei ca. 0,7 nm. Das entspricht einer Energiedifferenz von ca. 6 meV. Wir möchten dies nun in eine relative Gitterverspannung umrechnen: Die Abhängigkeit zwischen Verformung in z-Richtung (ϵ_{zz}) und Energie des A-Exzitons ist linear [121, 122]. Kumagai *et al.* geben folgenden Ausdruck für die Geradensteigung an:

$$slope_A = (a_c - D_2) \left(1 - \frac{c_{33}}{c_{13}} \right) + \frac{c_{33}}{c_{13}} D_4 \quad (8.1)$$

Das Leitungsband-Deformationspotential a_c sowie die Valenzband-Deformationspotentiale D_2 und D_4 wurden aus den Messdaten von Shikanai *et al.* [121] bestimmt und man erhält damit eine Steigung von $slope_A = 15,00$ eV pro Prozent Verformung in z-Richtung. Mittels $\epsilon_{zz} = -2\epsilon_{xx}c_{13}/c_{33}$ (vgl. (2.6) auf Seite 14) lässt sich daraus die Verformung in der Ebene berechnen.



(a) Cross-Section bei Tieftemperaturmessung

(b) Cross-Section bei Raumtemperaturmessung

Abbildung 8.6: Abschätzung des Auflösungsvermögens

Wir erhalten:

$$\epsilon_{xx} \text{ in } \% = -0.125 \frac{1}{\text{eV}} \cdot \Delta E_{pl} \quad (8.2)$$

Das Minuszeichen gibt an, dass bei einer Blauverschiebung die Gitterkonstante kleiner ist, d.h. eine kompressive Verspannung vorliegt. Bei dieser Betrachtung bleiben die Exzitonenbindungsenergien unberücksichtigt, da diese sich mit der Kristallverformung relativ wenig ändern und somit eine konstante Verschiebung ergeben.

Für die oben gemessene Verschiebung von 6 meV erhalten wir daraus im vertikal gewachsenen Bereich eine tensile Verformung von etwa 0,075%, die im Wing relaxiert. Volm *et al.* [123] geben für die zu erwartende Verformung, die aus dem Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen 6H-SiC und GaN resultieren, einen zu erwartenden Wert von 0,07% an. Die Messung stimmt somit hervorragend mit den Erwartungen überein.

Bleibt noch die Frage offen, woher die starke Erhöhung der kurzwelligen Lumineszenz an der Koaleszenzlinie kommt. Dafür gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Existenz andersartiger Oberflächenzustände, die die andersartige Lumineszenz hervorgerufen
2. Ein aus der erhöhten Auskopplung an dieser Stelle resultierendes Artefakt

Auch wenn der Emissionsunterschied zwischen den Wellenlängen an dieser Stelle recht unterschiedlich aussieht, gibt es doch zwei Punkte, die dafür sprechen, dass es sich um ein Artefakt handelt: 1. Normalerweise sollte die Lumineszenzintensität mit größer werdender Energie abnehmen, da die Ladungsträger sich an Orten mit kleinster Energie aufhalten (zumindest bei Entfernungen kleiner gleich der Diffusionslänge). 2. Im intensitätsunempfindlichen Wellenlängenbild ist keine abrupte Änderung in der Emissionswellenlänge in diesem Bereich feststellbar.

Der Wellenlängensprung direkt an der Kante kann dadurch zustande kommen, dass die Größe des Bereichs guter Auskopplung unterhalb des Auflösungsvermögens des SNOMs liegt. Da die stärkste Blauverschiebung direkt am Rand des Koaleszenzbereichs liegt, würde dieser Effekt zu einer Auskopplung gerade der am stärksten blau verschobenen Lumineszenz führen. In diesem Fall könnte man aus der lateralen Breite der blauverschobenen Region direkt das Auflösungsvermögen der Faser ablesen. Abbildung 8.6 zeigt Cross-Sections der Intensitätsbilder von

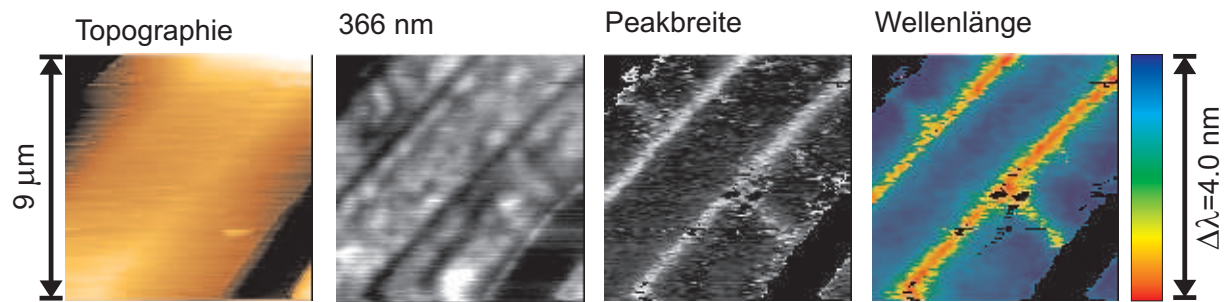


Abbildung 8.7: Raumtemperatur SNOM-Messung an einer GaN-ELOG-Struktur mit großem Wingtilt

der Umgebung der Koaleszenzregion. Das Abschätzen der Auflösung aus diesen Diagrammen liefert etwa 150 nm bei der Raumtemperaturmessung und ca. 250 nm bei der Tieftemperaturmessung. Dies liegt auch in der Größenordnung der kleinsten aufgelösten Details in diesen Bildern.

Kommen wir nun zu einer weiteren Messung: Einer Probe mit einem relativ großen Wingtilt von etwa 7° . Abbildung 8.7 zeigt die Raumtemperatur-SNOM-Messung einer solchen Probe. Betrachten wir zunächst die Lumineszenzintensität: Bei einem Vergleich mit den obigen Messungen fällt zunächst auf, dass die Lumineszenz in den Wings nicht stärker ist als im vertikal gewachsenen Window. Auffällig sind zwei dunkle Streifen genau am Übergang zwischen Window und Wing, die parallel zur Streifenrichtung verlaufen. Insgesamt ist die Lumineszenz sehr inhomogen. Schauen wir uns das Peakbreitenbild an, so erkennen wir, dass die beiden dunklen Streifen aus dem Intensitätsbild eine große Peakbreite aufweisen, sowie ein paar weitere Stellen im Wing. Zusammengenommen mit dem Intensitätsbild weist dies auf eine sehr hohe Defektdichte in den dunklen Streifen hin. Im Wellenlängenbild ist in diesen Streifen eine extrem starke Rotverschiebung von im Mittel etwa 3,5 nm zu beobachten. Auch sind in den Wings rotverschobene Ausläufer zu erkennen, die sich in lateraler Richtung senkrecht zu den ELOG-Streifen fortpflanzen. Die genaue Betrachtung der Messdaten zeigt, dass die substratbedingte Wellenlängenverschiebung von etwa 0,7 nm zwischen Wing und Window nach wie vor vorhanden ist, in diesem Fall jedoch von der starken Rotverschiebung überdeckt wird.

Der Wingtilt wird im allgemeinen durch eine Verkipfung des gesamten Kristalls erzeugt. Die Entstehung von Versetzungslinien am Window-Wing-Interface, wo die Kristalle verschiedener Ausrichtung zusammenstoßen, ist deshalb verständlich. Wie bereits erwähnt, deutet eine Rotverschiebung auf eine tensile Verspannung hin. Mit der Gleichung 8.2 können wir aus der Wellenlängenverschiebung wieder eine Gitterverformung berechnen und erhalten daraus eine mittlere tensile Verformung von 0,4%. Für derart dicke Schichten ist dies der Erfahrung nach

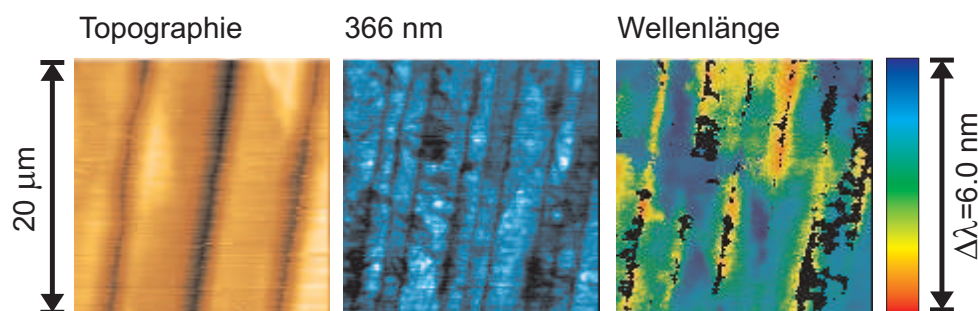


Abbildung 8.8: Eine weitere ELOG-Probe mit großem Wingtilt

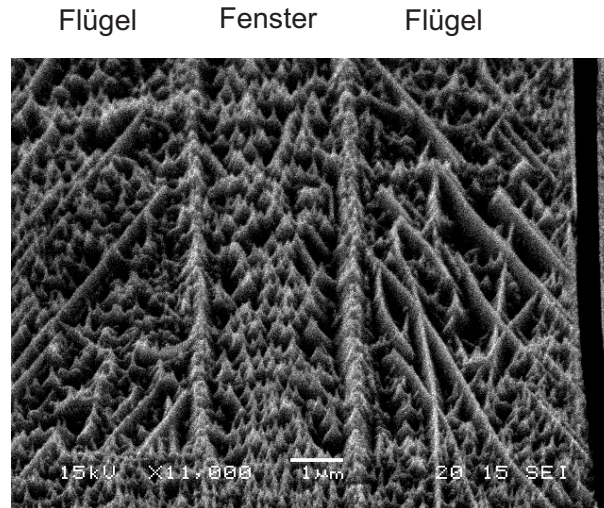


Abbildung 8.9: PEC geätzte ELOG-Struktur mit großem Wingtilt

ein ziemlich hoher Wert, der eigentlich ein Reißen der epitaktischen Schicht zur Folge haben sollte. Möglicherweise könnte die Wellenlängenverschiebung auch durch andere Effekte wie z.B. den Einbau von Verunreinigungen von der ELOG-Maske verursacht werden. Tatsache ist jedoch, dass das Wachstum des Wings an den Rändern des lateral gewachsenen Bereichs beginnt und somit die schlechte Kristallqualität in diesem Bereich verantwortlich ist für die schlechte Kristallqualität im Wing.

Die dunklen Streifen hoher Defektdichte wurden bei allen ELOG-Proben mit hohem Wingtilt gefunden. Teilweise sind noch drastischere Effekte zu beobachten wie größere nicht leuchtende Bereiche und großflächige Verspannungen (Abbildung 8.8), ein starker Indikator für Verunreinigungen. Die Messung zeigt ebenfalls, wie wenig Rückschlüsse die Morphologie der Probe auf die Qualität des Materials erlaubt.

Versetzungslinien bei Proben mit hohem Wingtilt wurden auch in TEM-Untersuchungen bestätigt [124], sowie in eigenen Versuchen mittels PEC-Anätzen der Proben (Abbildung 8.9). Man erkennt hier sehr deutlich die zwei Streifen hoher Defektdichte zu beiden Seiten des Windows. Laut diesem Bild laufen die Defekte zwischen Wing und Window vertikal nach oben. In den meisten Fällen werden jedoch Versetzungslinien parallel zur Streifenrichtung beobachtet, die auch die Entstehung des Wingtilts besser erklären. Entsprechende Bilder PEC-geätzter Proben können der Veröffentlichung von T. Riedl *et al.* [110] entnommen werden. Auffällig sind auch die diagonal verlaufenden Versetzungslinien in den Wings. Diese auch in Abbildung 8.8 sichtbaren Linien sind nicht etwa Risse in der Probe, sondern werden anscheinend durch Reihen von Schraubenversetzungen gebildet [125].

Die in diesem Abschnitt dargestellten mit dem optischen Nahfeldmikroskop erhaltenen Messergebnisse stimmen sehr gut mit auf andere Weise erhaltenen Informationen überein. Im Gegensatz zu TEM- und PEC-Methoden sind SNOM-Messungen zerstörungsfrei und wiederholbar sowie (eine entsprechende Apparatur vorausgesetzt) unkomplizierter und schneller durchzuführen. Das SNOM ist somit ein ideales Werkzeug zur Untersuchung derartiger Strukturen.

Qualitativ hochwertige Ergebnisse lassen sich an GaN-ELOG-Proben auch mit Kathodolumineszenzmessungen erhalten. Die erreichbaren Auflösungen sind etwas schlechter bis ähnlich der Auflösung unserer SNOM-Messungen [126].

8.1.2 Messungen an ELOG-Strukturen mit geätztem Substrat

Im Unterschied zum weit verbreiteten Verfahren mit SiO_2 oder SiN Masken wird in unserer Arbeitsgruppe ein anderes Verfahren zur Herstellung von ELOG-Proben verwendet. Das Prinzip ist in Abbildung 8.10 gezeigt. Ein SiC -Substrat wird photolithographisch mit einer Streifenmaske versehen. Dann werden mittels photo-elektro-chemischem (PEC) Ätzen Gräben in das Substrat geätzt. Aufgrund des Ätzprozesses können keine rechteckigen Gräben hergestellt werden, die Unterseite ist immer wie dargestellt gewölbt. Das kommt dadurch, dass beim PEC-Ätzen das SiC zunächst in ein poröses Oxid umgewandelt wird, das anschließend in einem zweiten Schritt entfernt werden muss. Das Oxid sorgt jedoch dafür, dass das zum Ätzen nötige UV-Licht nicht beliebig tief in das Material eindringt.

Das derart präparierte Substrat wird anschließend mit GaN überwachsen. Die Nukleation des GaN bzw. AlGaIn findet dabei überwiegend an den Rändern des Stegs statt und wächst lateral in die Gräben hinein, so dass sich hier dann defektreduzierte Bereiche ergeben. Dieses Verfahren bietet gegenüber dem Standard-ELOG-Verfahren zwei grundsätzliche Vorteile:

1. Beim Standard-ELOG-Verfahren wird zunächst eine epitaktische Schicht hergestellt, dann eine Streifenmaske aufgebracht und danach wieder in die Epitaxie eingebaut und weitergewachsen. Beim Wachstum auf geätztem Substrat reicht dagegen ein einziger Wachstumsschritt. Dies bringt sowohl einen Zeitvorteil als auch die Vermeidung von Verunreinigungen, die zwangsläufig durch das Unterbrechen des Wachstums und das Aufbringen der Maske entstehen.
2. Die normalerweise verwendeten Si-basierten Masken degradieren beim Wachstum teilweise und führen zu einer Verunreinigung der Schichten direkt über den Masken. Aus diesem Grund müssen die GaN-Pufferschichten über der Maske sehr dick, d.h. einige Mikrometer, gehalten werden, um einen möglichst großen Abstand der aktiven Schichten von der Maske zu erhalten. Dies führt jedoch leicht zu Rissen im Material.

In Abbildung 8.11 ist die Querschnittsaufnahme einer derart hergestellten Struktur zu erkennen. Die epitaktische n-GaN-Schicht erscheint hier hell. Man erkennt, dass sich trotz der Gräben im Substrat eine planare Oberfläche gebildet hat.

Abbildung 8.12 zeigt nun eine SNOM-Aufnahme einer derartigen Struktur. Die Probe wurde gewachsen mit einem relativ dicken AlGaIn -Buffer und einer etwas dünneren GaN-Schicht oben drauf. Die hier dargestellte Messung stammt von einem Feld mit 3 Mikrometer breiten Streifen und 10 Mikrometer Streifenabstand. Die GaN-Schicht ist nicht vollständig koalesziert, was man als dunklen Streifen in der Topographie erkennt. Der Steg, obwohl mit GaN überwachsen, ist ebenfalls in der Topographie auszumachen. Das Material über dem Steg ist etwas

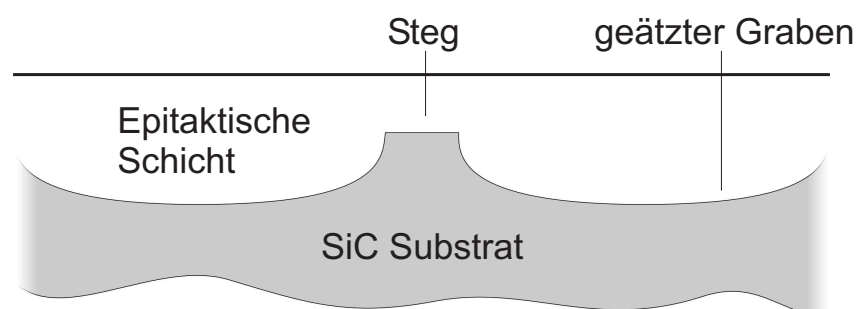


Abbildung 8.10: Querschnitt einer ELOG-Struktur mit geätztem Substrat

langsamer gewachsen und die Position des Stegs ist als leichte Vertiefung (ca. 100 nm) zu erkennen. Das Intensitätsbild, erstellt bei einer Wellenlänge von 362 nm, zeigt deutliche Intensitätsunterschiede zwischen dem Material, das direkt über dem Steg gewachsen ist, und dem lateral gewachsenen Material im Graben. Die Lumineszenz im vertikal gewachsenen Bereich ist ca. 50% geringer (die schwarzen Stellen im Intensitätsbild bedeuten minimale Emission).

Ein zunächst erstaunlicher Unterschied zwischen den von OSRAM gewachsenen ELOG-Strukturen und den eigenen wird deutlich, wenn man sich die Wellenlängenverschiebung der Emission anschaut: Die vertikal gewachsenen Bereiche direkt über den Stegen sind ca. 1 nm blau verschoben, d.h. kompressiv verspannt, gegenüber den lateral gewachsenen Bereichen, während wir bei den OSRAM-Proben eine tensile Verspannung auf den Stegen beobachtet haben (siehe Abschnitt 8.1.1). Dies ist umso verwunderlicher, da bei Proben mit geätztem Substrat ebenfalls SiC als Substratmaterial verwendet wird und eben die selbe thermische Verspannung über den Stegen beobachtet werden sollte. Die Größe der Wellenlängenverschiebung ist etwas größer als bei den OSRAM-Proben.

Eine mögliche Erklärung für das entgegengesetzte Verhalten ist die Tatsache, dass das Material im Graben von den Seitenflächen des Steges aus loswächst. Dies bedeutet, dass sich nicht die thermische Verformung des Substrats in der Ebene parallel zur Oberfläche auswirkt, sondern die Verformung in c-Richtung. Während GaN in a-Richtung einen größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten hat als SiC, ist der Ausdehnungskoeffizient von GaN in c-Richtung kleiner als der von SiC. B. Gil [48] gibt die folgenden Werte für die thermischen Ausdehnungskoeffizienten an:

Koeffizient in $10^{-6} K^{-1}$	GaN	6H-SiC (aus [48])	6H-SiC (aus [123])
<i>a</i>	5,59	4,2	4,8
<i>c</i>	3,17	4,68	-

Tabelle 8.1: Thermische Ausdehnungskoeffizienten von GaN und 6H-SiC

Wir können nun die entstehende Verspannung bei Abkühlung von ca. 1000°C auf Raumtemperatur berechnen:

$$\epsilon = \frac{(a_{SiC} - a_{GaN}) \Delta T}{1 + a_{SiC} \Delta T} \quad (\text{Definition aus [123]}) \quad (8.3)$$

Damit erhalten wir für die *a*-Richtung parallel zur Oberfläche eine Verspannung von -0,14% [48] bzw. -0,07% [123]. Wie bereits in Abschnitt 8.1.1 erwähnt, passen die gemessenen Wellenlängenverschiebungen eher zu den Daten von Volm *et al.* [123]. Die Minuszeichen geben an,

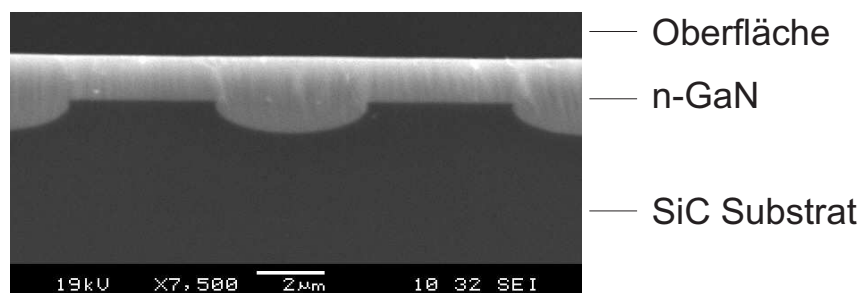


Abbildung 8.11: REM-Aufnahme einer ELOG-Struktur mit geätztem Substrat (Probe BS 477)

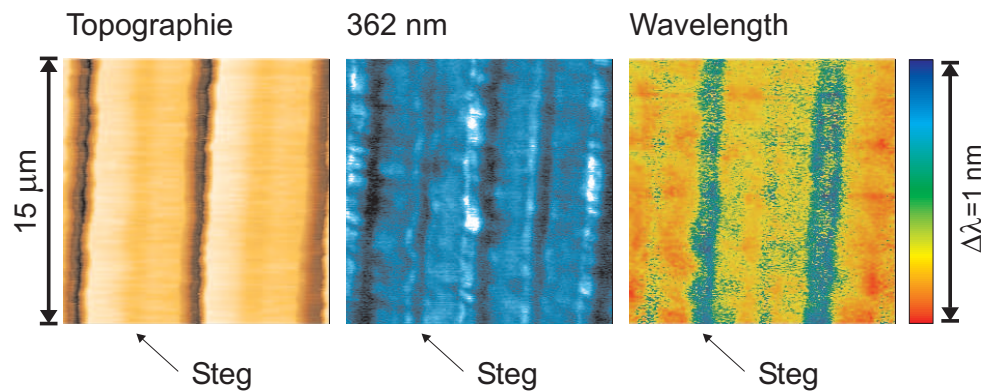


Abbildung 8.12: Raumtemperatur SNOM-Aufnahme einer ELOG-Struktur mit geätztem Substrat (Probe BS 383)

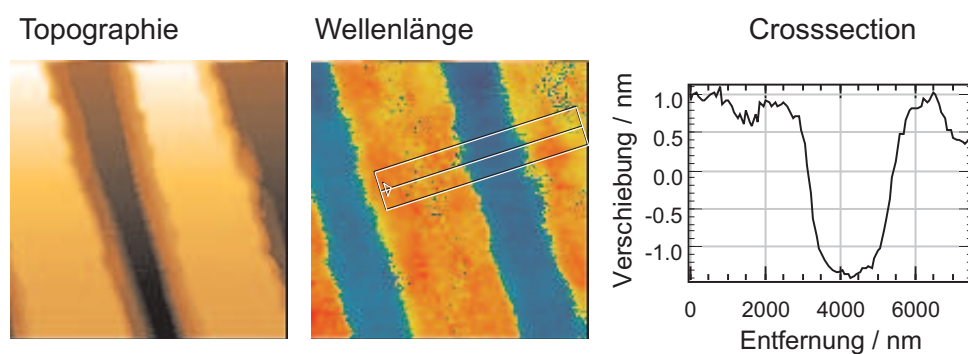


Abbildung 8.13: ELOG-Struktur mit stärkerer Wellenlängenverschiebung (Probe BS 517)

dass das GaN sich stärker zusammenzieht und deshalb tensil verspannt wird. Betrachten wir nun die c-Richtung: Mit den Daten von Gil [48] erhalten wir eine Verspannung von +0,15% in c-Richtung. Das GaN wird kompressiv verspannt. Eine kompressive Verspannung in c-Richtung hat, wie eine tensile Verspannung in a-Richtung, eine Rotverschiebung zur Folge, die etwa doppelt so stark ist wie bei gleicher Verformung in a-Richtung. Analog zu Abschnitt 8.1.1 erhalten wir daraus eine Rotverschiebung von etwa 23 meV, was bei einer Ausgangswellenlänge von 361 nm einer Verschiebung von 2,4 nm entspricht.

In der Tat treten bei vielen ELOG-Strukturen größere Wellenlängenverschiebungen auf als die bei normaler tensiler Verspannung zu erwartenden 1 nm. Abbildung 8.13 zeigt ein Beispiel einer derartigen Struktur, die ebenfalls nicht koalesziert ist. Die Stege sind hier als gleichmäßig blau verschoben gegenüber den ebenfalls gleichmäßig rot verschobenen Grabenbereichen erkennbar. Die Wellenlängenverschiebung liegt in dem durch c-Richtungs-Verspannung erreichbaren Bereich von etwas mehr als 2 nm. Besonders gut ist die Verschiebung zwischen Graben und Steg im Dynamik-Spektrum erkennbar, das die absoluten Positionen direkt anzeigt (Abbildung 8.14). Dass der zum Graben gehörende Peak niedriger ist als der zum Steg gehörende Peak, bedeutet hier nicht, dass die Emission des Grabens schwächer ist, sondern dass sie nicht so stark schwankt. Ein anderes Problem dieser ELOG-Strukturen wird direkt am relativ großen Peak bei 380 nm deutlich: Diese in reinem GaN nicht auftretende Emission ist ein Anzeichen für Verunreinigungen. Diese sind derzeit durch das Herstellungsverfahren bedingt schwierig zu vermeiden. Es besteht noch Optimierungsbedarf um den eigentlichen Vorteil dieses Verfahrens, das ja gerade in der Vermeidung von Verunreinigungen liegt, ausnutzen zu können. Um das laterale Wachstum zu bestätigen, wurde wiederum die Probe mit dem PEC-Verfahren angeätzt.

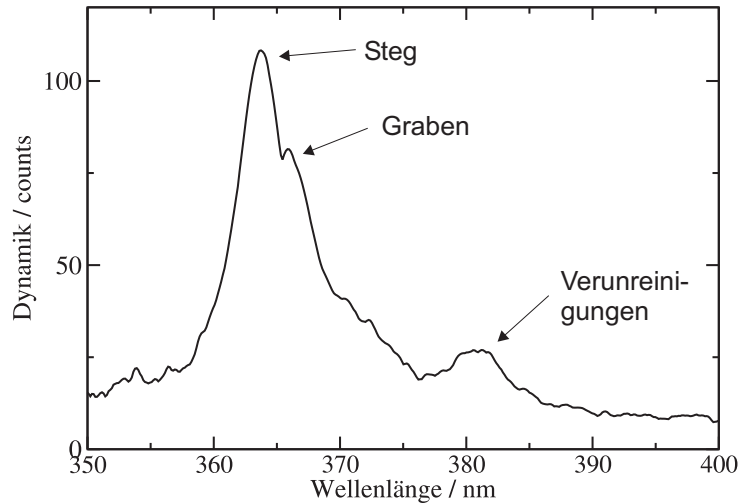


Abbildung 8.14: Dynamikspektrum einer eigenen ELOG-Struktur

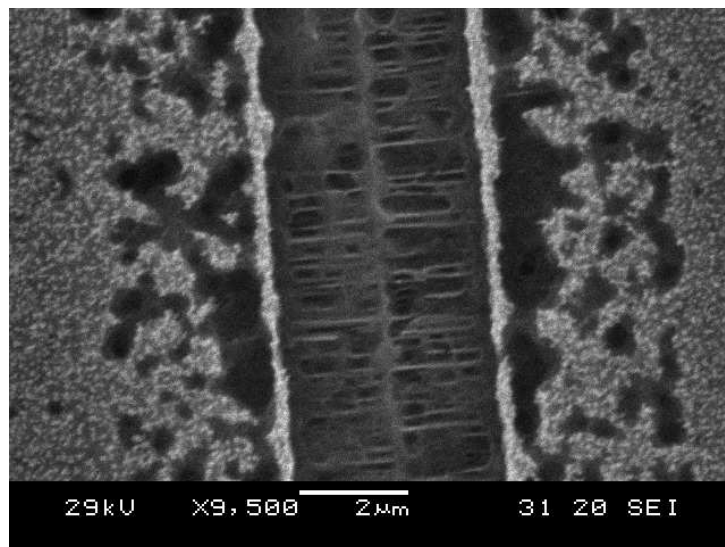


Abbildung 8.15: PEC angeätzte ELOG-Struktur, gewachsen auf geätzttem Substrat (Probe BS 419)

Das Ergebnis zeigt Abbildung 8.15. Das Wachstum der Probe erfolgte mit den gleichen Parametern wie bei der Probe aus Abbildung 8.12. In der Mitte des Bildes ist ein Graben zu sehen und daneben breite Stege. Während auf den Stegen die Defekte wieder als weiße Punkte auftreten, ist der Graben durchzogen von horizontal verlaufenden helleren Linien. Dies sind Threading Dislocations, die nicht in vertikaler Richtung verlaufen sondern in lateraler, ein unverkennbarer Beweis für laterales Wachstum.

Die Messungen haben gezeigt, dass sich auch mit dem Substratätzverfahren defektreduzierte Strukturen herstellen lassen. Durch Überwachsen mit einer Markerschicht (siehe Abschnitt 6.5 auf Seite 78) konnte bisher jedoch nur eine Defektreduktion um den Faktor 10 festgestellt werden. Die auftretenden Materialverspannungen sind jedoch von gänzlich anderer Natur: Während beim Standardverfahren die vertikal gewachsenen Bereiche in der Ebene tensil verspannt sind, zeigen die auf geätzttem Substrat gewachsenen Strukturen ein genau umgekehrtes Verhalten, was durch eine kompressive Verspannung in c-Richtung in den lateral gewachsenen Bereichen erklärt werden kann.

Kapitel 9

Untersuchung von InGaN-Quantenfilmen

Die vorhergehenden Kapitel widmeten sich der SNOM-Messtechnik an sich, eine Überprüfung der Funktionsfähigkeit und Plausibilität der Messergebnisse und gleichzeitig der Untersuchung des GaN-Puffermaterials, das sich unter den InGaN-Quantenfilmen befindet.

Nun kommen wir zum eigentlichen Kern dieser Arbeit, der Untersuchung der Lumineszenz von InGaN Quantenfilmen. Es wird zunächst kurz auf die Probleme beim Wachstum von InGaN-Schichten eingegangen. Dann folgt ein Abschnitt über die Änderung der Emissionswellenlänge von InGaN-Quantenfilmen in Abhängigkeit von Filmbreite und Indiumgehalt. Das Verständnis der beiden Abschnitte ist notwendig, um die darauf folgende Messung der Lumineszenz verkippter InGaN-Quantenfilme beurteilen zu können.

9.1 Wachstum von InGaN-Schichten

Als Quelle für den zum Wachstum von GaN notwendigen atomaren Stickstoff wird Ammoniak verwendet. Die Tatsache, dass sich Ammoniak bereits bei 400°C zersetzt und dabei unreaktiver molekularer Stickstoff (N_2) entsteht [127], zeigt, dass das Wachstum von GaN sich nicht unter thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen abspielt. Dies macht nicht nur die theoretische Beschreibung schwierig, sondern auch die Praxis: Abhängig von der Flussgeschwindigkeit des Gases und der Temperatur des Reaktors bildet sich irgendwo im Reaktor ein Bereich aus, an dem der größte Teil der Trägergase zu GaN umgesetzt wird. Für das beste Wachstum sollte sich an dieser Stelle gerade die Probe befinden. Trifft man beim Wachstum von reinem GaN diese Stelle nicht genau, wirkt sich das vor allem in einer geringeren Wachstumsgeschwindigkeit und einem großen Schichtdickengradienten auf dem Wafer aus, die Materialqualität sollte sich nicht allzu stark ändern. Beim Wachstum von InGaN dagegen weisen alle drei Komponenten unterschiedliche Zerlegungsgeschwindigkeiten auf, so dass es einen Unterschied macht, ob die Probe sich vor oder hinter dem eigentlichen Reaktionsmaximum von GaN befindet.

Zur theoretischen Betrachtung müssen hier also Reaktionsgeschwindigkeiten und Flussgeschwindigkeiten der Gase sowie die zeitlichen Aufheizkurven, d.h. an welcher Stelle des Reaktors ist das Gas bereits wie heiss, berücksichtigt werden. Dazu kommen noch die Desorptionsgeschwindigkeiten, mit denen bereits gebundene Atome wieder in die Gasphase entweichen. Beim Wachstum von InGaN kommen noch weitere Schwierigkeiten hinzu: Das maximal erreichbare Verhältnis von Indium zu Gallium liegt etwa bei 25%. Vergrößert man den Gasfluss des Indium-Trägergases Trimethylindium immer weiter, führt dies eher zu einem Absinken des Indium zu Gallium-Verhältnisses in der Struktur als umgekehrt. In der Literatur wird dies mit

der Bildung von reinen Indium-Clustern begründet, die im Gasstrom wegtransportiert werden und dann nicht mehr für den Einbau zur Verfügung stehen [128]. Andererseits bilden sich bei höherem Indium-Gasfluss Tropfen aus reinem Indium auf der Oberfläche, die ihrerseits weiteres Indium adsorbieren [129]. Diese Tropfen „schwimmen“ während des Wachstums auf der Oberfläche mit und sind bei dicken InGaN-Schichten auch hinterher auf der Probenoberfläche erkennbar. Dieses Wiederabsinken des Indium-Einbaus bei zu hohen Flüssen wird auch als Self-Blocking-Effekt bezeichnet¹. Das „Mitschwimmen“ des Indiums auf der Oberfläche macht auch die Erzeugung abrupter Quantenfilm-Übergänge schwierig [129]. Nach Anschalten des In-Flusses muss sich erst ein gewisses Verhältnis zwischen Indium an der Oberfläche und Einbau ausbilden, nach dem Abschalten der In-Quelle sorgt das auf der Oberfläche vorhandene Indium für eine nur vergleichsweise langsam absinkende Indiumkonzentration. Für eine Untersuchung dieses Verhaltens siehe z.B. Cho *et al.* [132].

Für plane Oberflächen ist die Aussagekraft der existierenden Modelle zumindest ein Anhaltspunkt, was geschieht jedoch bei gekippten Oberflächen bzw. verschiedenen Kristallfacetten? Bei reinem GaN ist dies nicht besonders kompliziert: Beim Wachstum ist immer die Kristallfacette erkennbar, die am langsamsten wächst. Normalerweise ist dies die [0001]-Richtung. Alle anderen Richtungen wachsen normalerweise schneller, und es entstehen planare Oberflächen. Bei tieferen Temperaturen ist dies nicht mehr der Fall, so dass z.B. V-Defekte entstehen können (siehe Abschnitt 2.4.1). Beim InGaN mit seinem Self-Blocking-Effekt existieren jedoch viele Möglichkeiten: Haben z.B. Gallium und Indium unterschiedliche Einbaugeschwindigkeiten an verschiedenen Facetten bzw. unterscheidet sich der Materialtransport, erhalten wir neben den unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten auch noch unterschiedliche Indium-Gehalte an verschiedenen Stellen. Zudem wird InGaN bei tiefen Temperaturen gewachsen, wo schon reines GaN nicht mehr planarisierend wächst.

9.2 Effektive Bandlücke von InGaN-Quantenfilmen

In InGaN Quantenfilmen ist die Abhängigkeit der Bandlücke von Quantenfilmdicke und Indium-Anteil besonders groß. Warum das so ist, sieht man am besten, wenn man sich einmal die eindimensionale Lösung der Schrödingergleichung für einen InGaN-Quantenfilm, der in GaN eingebettet ist, anschaut. Da die Berechnung der Wellenfunktion in einem Material mit beliebigem Bandlückenverlauf sehr einfach ist und wir sie später sowieso noch benötigen, soll hier kurz darauf eingegangen werden.

9.2.1 Numerische Lösung der Schrödingergleichung

Die eindimensionale Schrödingergleichung für ein beliebiges Potential sieht bekanntlich so aus:

$$-\frac{\hbar^2}{2} \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{m_{\text{eff}}} \frac{d}{dx} \right) \psi(x) + V(x)\psi(x) = E \psi(x) \quad (9.1)$$

x ist hierbei die Position in Wachstumsrichtung, $m_{\text{eff}}(x)$ steht für die effektive Masse an der Stelle x , $V(x)$ ist das Potential an der Stelle x und E ein Energieeigenwert. Die Schrödingergleichung ist einmal für Löcher zu lösen, wobei man hier für $V(x)$ den negativen Valenzbandverlauf einsetzt und einmal für Elektronen mit $V(x)$ gleich dem positiven Leitungsbandpotenti-

¹Entsprechende Modelle wurden von Storm *et al.* für MBE-Wachstum entwickelt [130, 131].

al. Ein überlagertes elektrisches Feld, das in InGaN Quantenfilmen durch die Verspannung der Quantenfilme verursacht wird, ist hier mit der Elementarladung multipliziert zu addieren.

Die Gleichung lässt sich sehr einfach numerisch lösen, in dem man erstmal die effektive Masse als konstant ansieht und die Gleichung nach dem Schema $d\psi(x)/dx = (\psi_i - \psi_{i-1})/h$ diskretisiert, h gibt hierbei den Abstand zwischen den zwei Stützstellen ψ_{i-1} und ψ_i an. Das lässt sich dann als Matrixgleichung $A\psi = E\psi$ schreiben, wobei die Matrix A quadratisch ist und die Zeilen bzw. Spaltenanzahl der Anzahl der Stützstellen entspricht. Die Elemente der Matrix sind nahezu alle 0. Die beiden Nebendiagonalen haben den konstanten Wert $-\frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{m_{\text{eff}}} \frac{1}{h^2}$ und nur die Hauptdiagonale enthält die eigentliche Information $\frac{\hbar^2}{2} \frac{1}{m_{\text{eff}}} \frac{1}{h^2} + V_i$. Die numerische Lösung der Schrödingergleichung entspricht nun den Eigenwerten und Eigenvektoren der Matrix A , die sich mit jedem Mathematikprogramm sofort ausrechnen lassen. Netter weise geht dies bei dieser Matrix sogar besonders schnell, da sie eine sogenannte *tridiagonale* Form hat. Eine effiziente Berechnung der Eigenwerte und Eigenvektoren ist z.B. mit der Funktion „tqli“ aus [102] möglich. Diese Funktion verwendet den „QL algorithm with implicit shifts“ und nutzt die Tridiagonalität der Matrix aus. Ist n die Anzahl der Stützstellen, sind die Anzahl der Rechenoperationen für die Berechnung der Eigenwerte alleine $O(n^2)$, wenn auch die Eigenvektoren berechnen werden sollen ist die Rechendauer $O(n^3)$.

Man erhält mit diesem Verfahren genauso viele Eigenvektoren und Eigenwerte, wie man Stützstellen verwendet hat, die numerische Genauigkeit ist bei den niedrigsten Eigenwerten sehr groß. Dies ist insofern günstig, als dass wir uns sowieso nur für die niedrigsten 1 bis 2 Eigenwerte und Eigenfunktionen interessieren. Verwendet man etwa 5 Stützstellen pro nm bewegt sich der Rechenfehler für die niedrigsten Eigenenergien im 1 bis 2% Bereich, bei 10 Stützstellen pro nm ist er kleiner gleich 1%.

Bei unserem Problem liegt die Anzahl der benötigten Stützstellen um etwa 500. Dies stellt für heutige Rechner kein Problem mehr dar, und die Rechendauer liegt zur Lösung des Problems auch bei einigen Sekunden. Bei früheren Rechnergenerationen war dies schon problematischer, da man bedenken muss, dass 500 Eigenfunktionen á 500 Punkten berechnet werden müssen.

Abbildung 9.1 zeigt nun das Ergebnis bei einem 2,8 nm dicken InGaN Quantenfilm, eingebettet zwischen GaN-Barrieren. Es wurde die von McCluskey *et al.* [133] experimentell ermittelte lineare Abhängigkeit der Bandlücke verspannter InGaN-Schichten vom Indiumgehalt verwendet:

$$E_{\text{Gap}} = (3.42 - 3.93 x) \cdot \text{eV} \quad (9.2)$$

Der Indium-Anteil wurde mit 13% angenommen. Desweiteren wurden Diskontinuitätsverteilungen $\Delta E_c/\Delta E_v$ für den GaN - InGaN Übergang von 30% zu 70% verwendet. Dies entspricht in etwa den von Bellaiche *et al.* [134] berechneten Werten, die in unserer Arbeitsgruppe experimentell überprüft werden konnten [135]. Als effektive Elektronenmasse verwenden wir einen von Syed *et al.* [45] durch Cyclotronresonanz ermittelten Wert von 0,21 Elektronenmassen. Die effektiven Löchermassen in GaN sind nicht so gut bekannt. Wir verwenden hier den Wert von 2,0 Elektronenmassen, der beispielsweise rechnerisch von Fritsch *et al.* [47] ermittelt wurde und auch mit experimentellen Messungen unserer Arbeitsgruppe [46] übereinstimmt. Direkte Messungen der effektiven Transportmassen in InGaN Quantenfilmen stehen leider noch nicht zur Verfügung. Als durch die Verspannung verursachtes Feld wurde 1,6 MV/cm [136] angenommen. Diese Daten liegen sehr nahe an denen der von uns hergestellten Proben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde hier auf eine AlGaIn-Barriere, die die Barriere des Quantenfilms in Richtung Oberfläche bildet, verzichtet.

In Diagramm von Abbildung 9.1 dargestellt sind die Valenz- und Leitungsbandverläufe so-

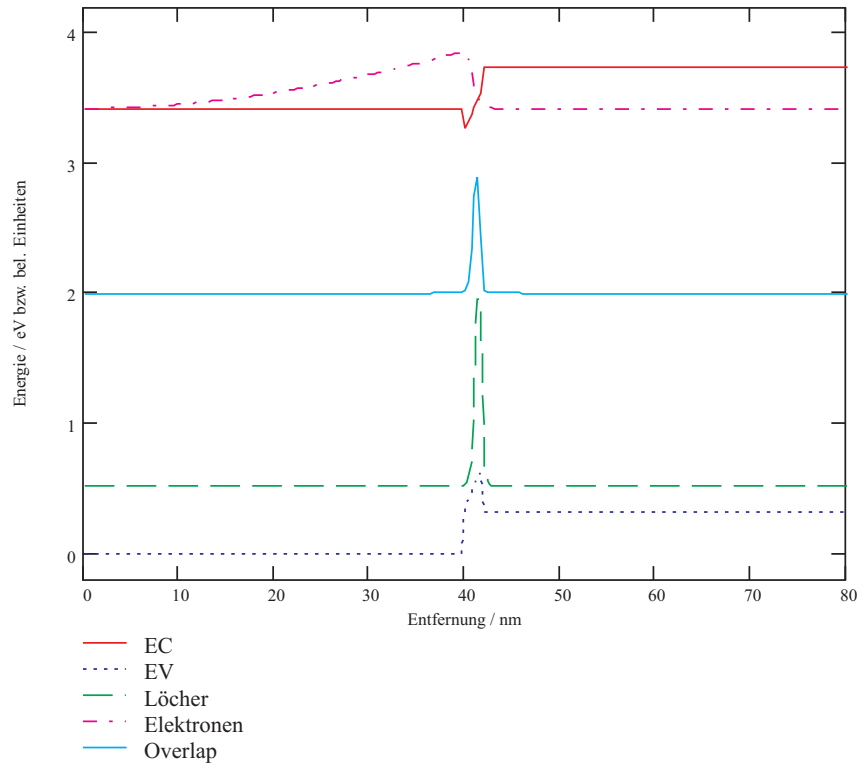


Abbildung 9.1: Wellenfunktionen eines InGaN Quantenfilms mit GaN Barrieren

wie die berechneten Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für Löcher und Elektronen. Die Integrale der Wellenfunktionen wurden auf 1 normiert und im Diagramm auf den Wert der Eigenenergie verschoben. Man erkennt, dass die Löcher aufgrund der großen effektiven Masse sehr stark im Minimum des Quantenfilms lokalisiert sind, während die Elektronenwellenfunktion sehr weit in die Barriere hineinreicht. Letzteres wird normalerweise durch eine AlGaN Barriere verhindert. Man sieht direkt die Auswirkungen des QCSE, der die mittleren Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Ladungsträger zur jeweils energetisch günstigeren Seite hin verschiebt und eine kleinere effektive Bandlücke zur Folge hat. Mit dieser Verschiebung geht ebenfalls eine geringere Rekombinationswahrscheinlichkeit einher. Die in der Mitte dargestellte Kurve gibt das Produkt aus beiden Aufenthaltswahrscheinlichkeiten an, die sogenannte Overlap-Funktion. Vergleicht man die Integrale der Overlap-Funktionen mit Feld und ohne Feld, erhält man die Reduktion der Rekombinationswahrscheinlichkeit. In diesem einfachen Beispiel reduziert sich die Rekombinationswahrscheinlichkeit auf 4.5% gegenüber dem Fall ohne Feld. Eine LED ohne AlGaN-Barriere besitzt deshalb nur eine sehr geringe Effizienz.

Nun wird sofort deutlich, warum die Abhängigkeit der Emissionswellenlänge im InGaN von der Welldicke und vom Indiumgehalt besonders gross ist: Da das elektrische Feld beim Vergrößern der Welldicke gleich bleibt, hat dies eine größere Potentialdifferenz zwischen dem Bereich über und unterhalb des Quantenfilms zur Folge. Dies bewirkt neben der abnehmenden Quantisierungsenergie eine weitere Verkleinerung der Bandlücke (und eine abnehmende Rekombinationswahrscheinlichkeit). Ab einer Breite von ca. 3 nm ist die Auswirkung des elektrischen Feldes auf die effektive Bandlücke dominierend. Gleiches geschieht bei einer Erhöhung des Indiumanteils: Es werden sowohl die Potentialtöpfe vertieft als auch das elektrische Spannungsfeld verstärkt, beides hat eine Verkleinerung der Bandlücke zur Folge.

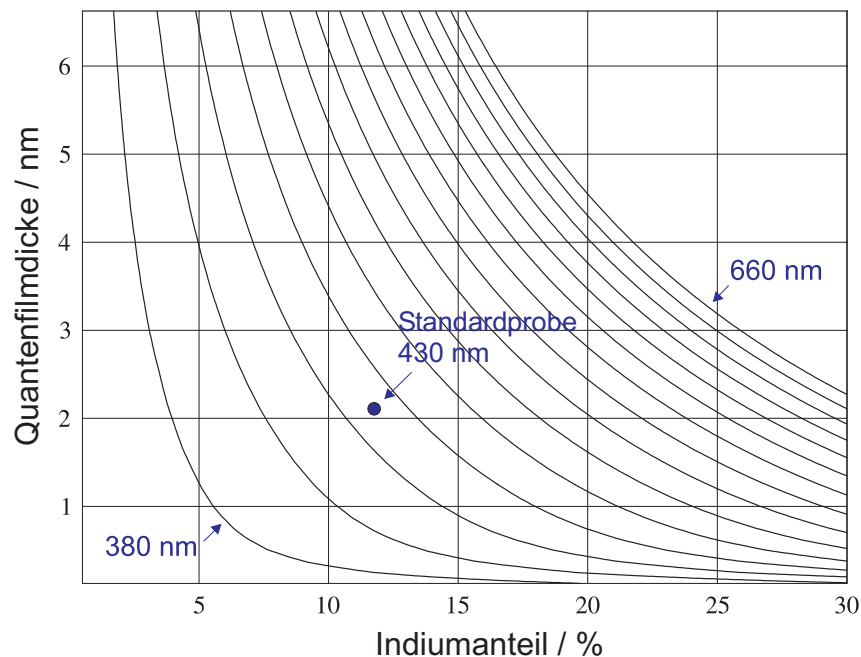


Abbildung 9.2: Abhängigkeit der Emissionswellenlänge von InGaN-Komposition und Wellendicke (Abstand der Linien 20 nm)

Was in dieser Rechnung unberücksichtigt bleibt, ist, dass die Verschiebung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Ladungsträger ebenfalls ein elektrisches Feld zur Folge hat, das dem Spannungsfeld entgegenwirkt. Diesen Effekt kann man sehr gut beobachten bei einer leistungsabhängigen Photolumineszenzmessung. Je stärker die Intensität des Anregungslasers ist, desto mehr Ladungsträger werden generiert, was durch eine größere Abschirmung des elektrischen Feldes eine mit bloßem Auge erkennbare Blauverschiebung verursacht. Dieser Effekt wird bei dem im Anhang A dargestellten, genaueren Rechenverfahren mit berücksichtigt.

Um die Ergebnisse der folgenden Messungen bewerten zu können, zeigt Abbildung 9.2 Abhängigkeiten der Emissionswellenlänge von Indium-Gehalt und Wellendicke. Die einzelnen durchgezogenen Linien haben einen Abstand von 20 nm. Dieses Diagramm wurde angepasst an Probenreihen aus unserer Arbeitsgruppe, in denen Proben mit unterschiedlichen Quantenfilmdicken und Indiumgehalten gewachsen wurden [137].

9.3 InGaN Quantenfilme auf Kristallfacetten

Während der Untersuchung zahlreicher ELOG-Proben mit InGaN Quantenfilmen stellte sich heraus, dass bei einem Quantenfilmwachstum auf einer verkippten Oberfläche, d.h. einer Kristallfacette nicht senkrecht zur [0001]-Richtung, die Emission blauverschoben zu sein scheint. Um dieses Phänomen systematisch zu untersuchen, wurde die folgende Probe im Hinblick auf die Ausbildung möglichst vieler Kristallfacetten hergestellt.

9.3.1 Messungen an einer nicht-planarisierten ELOG-Probe

Das Wachstum einer ELOG-Struktur auf geätztem Substrat (wie beschrieben in Abschnitt 8.1.2), wurde dazu zu einem geeigneten Zeitpunkt abgebrochen, bevor die Oberfläche gänz-

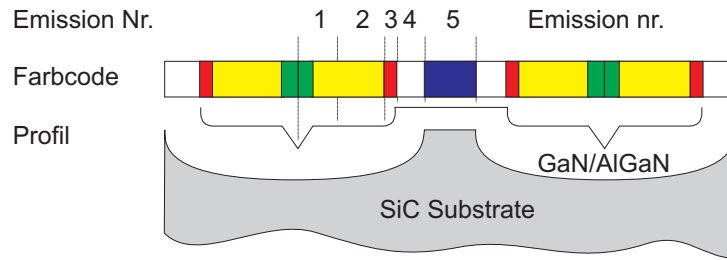


Abbildung 9.3: Bezifferung der Emissionsregionen und Farbcodierung

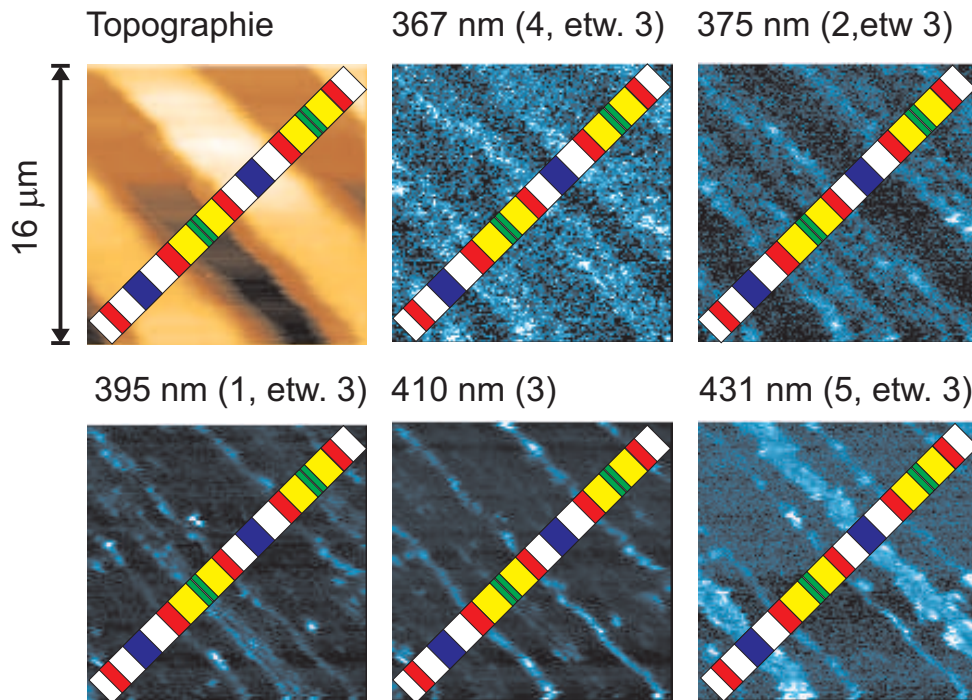


Abbildung 9.4: Raumtemperaturmessung an eigener ELOG-Struktur (BS 529)

lich zu planarisieren beginnt. Auf diesem Untergrund wurden zwei InGaN-Quantenfilme sowie eine AlGaN-Barriere gewachsen. Die Probe wurde anschliessend mit dem optischen Nahfeldmikroskop untersucht. Abbildung 9.3 zeigt zunächst eine Bezifferung einzelner Regionen. Wie wir gleich sehen werden, weist tatsächlich jede dieser Regionen andere Emissionseigenschaften auf. Die einzig rein vertikal gewachsene Region ist die mit Nr. 5 bezeichnete. Alle anderen weisen zumindest teilweise ein laterales Wachstum auf und sind damit auch defektreduziert. Wie schon erwähnt, beträgt die Defektreduktion dieser Probenart maximal etwa einen Faktor 10.

Abbildung 9.4 zeigt nun die SNOM-Messung. Jede in Abbildung 9.3 bezifferte Region lässt sich hier mit einer eigenen charakteristischen Emission wiederfinden (die eingeklammerten Ziffern). Der Farbcode erleichtert das Wiederfinden der Regionen in den optischen Bildern. Das überraschendste Ergebnis ist, dass die direkt benachbarten Regionen 4 und 5, die beide mit einer c-Fläche abschließen, völlig unterschiedliche Emissionseigenschaften besitzen. In der Topographie sind keinerlei morphologische Unterschiede zwischen beiden Regionen zu finden. Region 2 und 3 weisen eine gegenüber Region 5 stark blau verschobene Emissionswellenlänge auf. Die Region 1 leuchtet nur an ihren Rändern, ebenfalls stark blau verschoben. Im Wellenlängenbild bei 395 nm ist die Emission als drei feine voneinander getrennte helle Linien erkennbar.

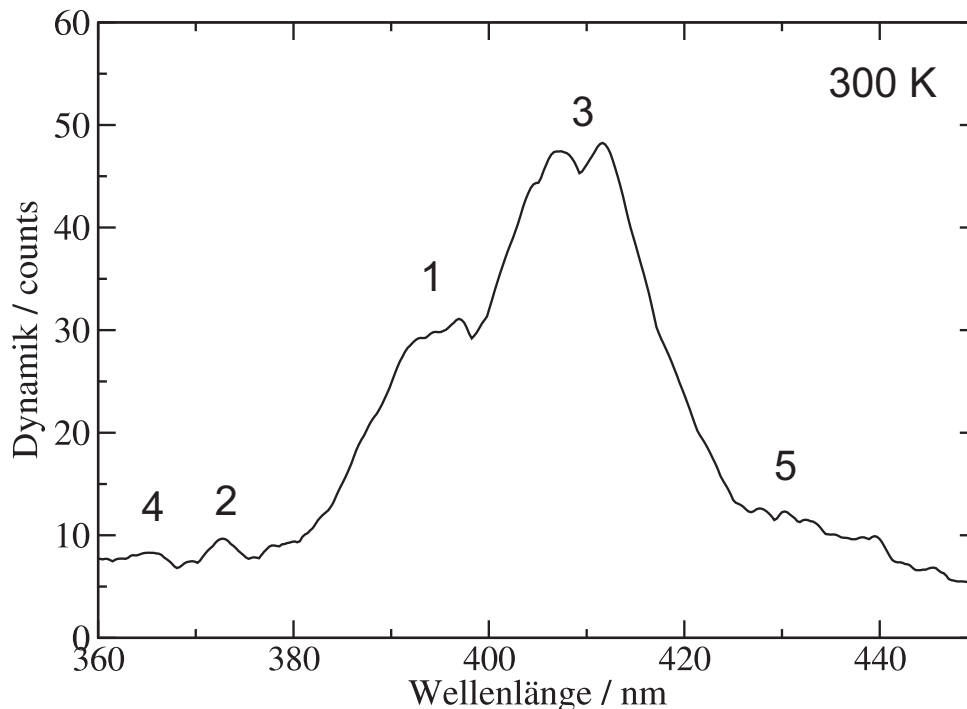


Abbildung 9.5: Dynamikspektrum der Messung von Abbildung 9.3

Die vermeintlich defektreichste Region 5 emittiert am langwelligsten. Die Emissionswellenlänge dieser Region stimmt mit der Emissionswellenlänge von planaren Proben überein, die mit ähnlichem Rezept gewachsen wurden. Alle anderen Emissionen sind somit gegenüber der normalerweise auftretenden Emission blau verschoben.

Abbildung 9.5 zeigt das zugehörige Dynamikspektrum; auch hier lassen sich die einzelnen Emissionsregionen identifizieren. Die Region 5 erscheint jedoch nur als breite Schulter.

Um die kürzerwelligeren Emissionen besser sichtbar zu machen, wurde auch eine Tieftemperaturmessung² an dieser Probe durchgeführt. Das Dynamikspektrum der Messung ist dargestellt in Abbildung 9.6. Auch hier konnten die einzelnen Emissionsregionen einzelnen Peaks im Spektrum zugeordnet werden. Auch die langwelligste Emission zeigt hier einen Peak. Im Vergleich zur Raumtemperaturmessung emittieren hier die Regionen mit kürzeren Emissionswellenlängen stärker. Dies kann durch Lokalisierungseffekte, eine geringere Anregungsrate bzw. durch eine geringere nichtstrahlende Rekombinationsrate erklärt werden. Tendenziell bleiben jedoch die Wellenlängen der einzelnen Emissionsregionen im selben Bereich.

Wieso treten neben der normalen Emissionswellenlänge kürzerwellige Emissionen auf? Dafür gibt es mehrere Möglichkeiten:

- Der Indiumeinbau ist reduziert.
- Die Wachstumsrate ist reduziert, was dünnere Quantenfilme zur Folge hat.
- Das piezoelektrische Feld ist reduziert.

Da in GaN die polare Achse die c-Richtung ist, liefert der letzte Punkt zumindest einen Beitrag zur Blauverschiebung bei den verkippten Quantenfilmen. Inwiefern die anderen Effekte einen

²Da die Messung eine schlechtere Auflösung aufweist und keine weiteren Details enthält, werden die Wellenlängenbilder hier nicht wiedergegeben.

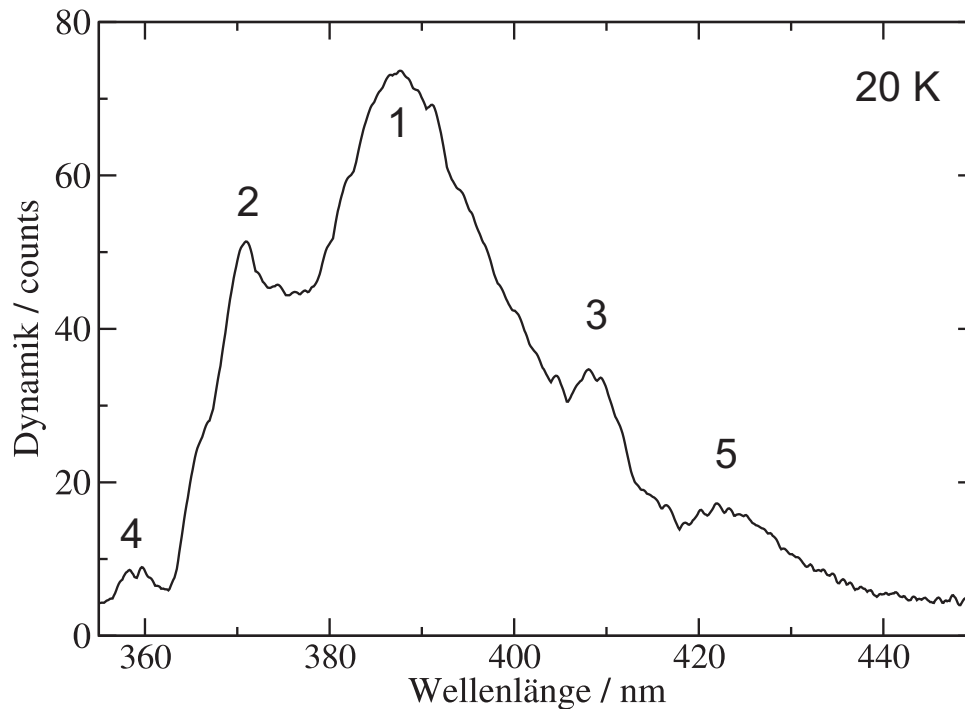


Abbildung 9.6: Dynamikspektrum einer Tieftemperaturmessung

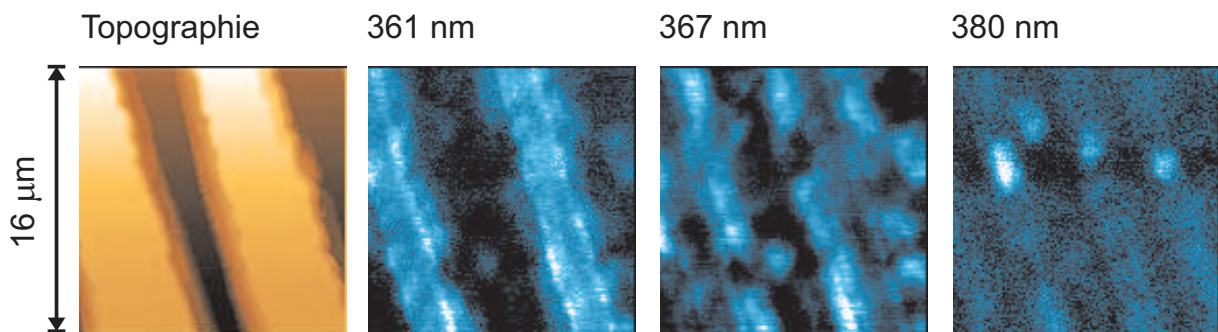


Abbildung 9.7: SNOM-Messung am entsprechenden GaN-Unterbau (BS 517)

Einfluss haben, kann anhand dieser Messung nicht geklärt werden.

Bleibt die Frage übrig, warum die beiden Regionen 4 und 5 mit so unterschiedlicher Wellenlänge emittieren. Wir wissen, dass Region 4 eventuell gegenüber Region 5 defektreduziert ist. Dies rechtfertigt jedoch nicht das Ausbleiben der langwelligen InGaN-Emission. Um diesem Effekt auf die Spur zu kommen, wurde ein mit fast³ den gleichen Wachstumsparametern gewachsener GaN-Unterbau untersucht. Diese Messung wurde bereits in Abschnitt 8.1.2 dargestellt (siehe Abbildung 8.13 auf Seite 99). Abbildung 9.7 zeigt noch einmal die Intensitätsbilder bei den verschiedenen Wellenlängen. Die Emissionen sind hier räumlich sehr gut getrennt. Die Emissionen bei 380 nm werden, wie schon erwähnt, höchstwahrscheinlich durch Verunreinigungen verursacht. Das Dynamikspektrum der Messung, gezeigt in Abbildung 8.14 auf Seite 100, gibt an, dass die Emissionsmaxima ca. 2 nm gegeneinander verschoben sind. Gehen wir wieder von einer Verpannung in c-Richtung aus, erhalten wir nach Kumagai *et al.*[122] eine

³Es gab leider einen kleinen Unterschied in der Nukleationsschicht, von dem wir jedoch (gezwungenermaßen) ausgehen, dass er wirkungslos ist.

Verformung von $\epsilon_{zz} = -1.2\%$. Würde diese Wellenlängenverschiebung von einer Verformung in x-Richtung verursacht, müsste der Unterschied in den x-Gitterkonstanten etwa $e_{xx} = 2.3\%$ betragen.

Da die InGaN-Quantenfilme bei niedrigerer Temperatur gewachsen werden als der Unterbau, sollte ein kleiner Teil der bei Raumtemperatur zu beobachtenden Verspannung schon während des Wachstums der Quantenfilme vorhanden sein. Dies wäre eine mögliche Erklärung für die großen Unterschiede zwischen Region 4 und 5. Verunreinigungen scheinen als Ursache auszuschließen, da dies höchstwahrscheinlich nicht zu solch scharf begrenzten Emissionsbereichen geführt hätte und sich ein Einfluss auch in der Probentopographie bemerkbar machen sollte.

9.3.2 Zusammenfassung

Was haben wir nun aus diesen Messungen gelernt? Das lässt sich in folgenden Stichpunkten zusammenfassen:

- Die Emissionswellenlänge und damit die Wachstumsgeschwindigkeit der Quantenfilme und / oder der Indiumgehalt reagieren höchst empfindlich auf Morphologie und Beschaffenheit, d.h. Defektdichte und Verspannungen, des Unterbaus.
- Neben der zu erwartenden Emission bei etwa 430 nm waren bei der hier betrachteten Probe ausschliesslich kürzerwellige Emissionen zu beobachten, was neben dem verringerten piezoelektrischen Feld eine reduzierte Wachstumsgeschwindigkeit bzw. einen reduzierten Indiumgehalt als Ursache haben muss. Durch Messungen an weiteren ELOG-Strukturen konnte dieses Verhalten bestätigt werden.
- Rotverschiebungen gegenüber der Hauptemissionswellenlänge wurden zwar bei einigen anderen Proben beobachtet, jedoch nur an Kristallfehlern, d.h. Probenkanten bzw. Defekten. Defektreiche Bereiche erscheinen rotverschoben⁴.

9.3.3 Führen Defekte zu einer Rotverschiebung der Emission?

Kombinieren wir nun unser Wissen aus den verschiedenen Kapiteln:

1. Defekte in InGaN-Schichten wirken nicht als Rekombinationszentren, obwohl sie in reinem GaN sehr wohl als Rekombinationszentren wirksam sind.
2. Wird GaN bei tieferen Temperaturen gewachsen, bildet sich an Kristalldefekten ein sogenannter V-Defekt aus.
3. Wird eine InGaN-Schicht auf einer Kristallfacette gewachsen, die im Vergleich zur [0001]-Richtung verkippt ist, tritt eine Blauverschiebung gegenüber den unverkippten Schichten auf. In obigem Beispiel betrug die Blauverschiebung mindestens 150 meV.

Da ein V-Defekt ebenfalls aus verkippten Kristallfacetten besteht, haben wir also einen Mechanismus gefunden, der eine vergrößerte Bandlücke in der Umgebung eines Defektes verursachen könnte. Wie wir in Abschnitt 9.4 sehen werden, wachsen die Quantenfilme auf den V-Defekt-Facetten in der Tat mit stark reduzierter Wachstumsrate. Die vorige Messung sowie auch zahlreiche andere Messungen zeigen jedoch einen genau gegenteiligen Effekt: Die Bereiche mit

⁴Messungen an anderen Proben deuten an, dass die Bereiche direkt an den Versetzungen rotverschoben leuchten, nicht die Bereiche weit entfernt von Versetzungen.

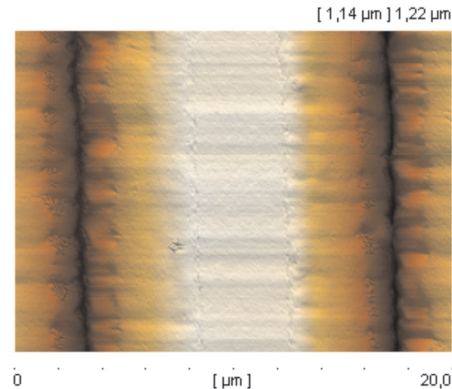


Abbildung 9.8: AFM-Messung Probe BS 478

hoher Defektdichte sind eher rotverschoben gegenüber den anderen Emissionen. Wie kann das sein?

Gehen wir einfach mal davon aus, dass V-Defektfacetten eine elektronische Barriere um jeden Defekt bilden: Damit im optischen Nahfeldmikroskop ein defektreicher Bereich rotverschoben erscheint, müssen die Bereiche um die V-Defekte herum eine kleinere Bandlücke aufweisen als die defektfreien Regionen. Bei sehr vereinzelt auftretenden Defekten sollte somit ein ringförmiger rotverschobener Bereich um einen Defekt erkennbar sein.

Dieses Phänomen der Ringstrukturen konnte tatsächlich an ELOG-Strukturen beobachtet werden. In planaren Strukturen ist dies aufgrund der hohen Defektdichten nicht zu sehen. Abbildung 9.8 zeigt zunächst ein Rasterkraftmikroskopbild der Probe BS 478. Dies ist eine Probe mit geätztem SiC-Substrat. Die Grabenbreite beträgt in diesem Fall $10\text{ }\mu\text{m}$, die Stegbreite etwa $4\text{ }\mu\text{m}$. Auf dem Unterbau befindet sich ein InGaN-Doppelquantenfilm (wenn man das in dem vorliegenden Fall überhaupt so nennen mag). Zu beiden Seiten des Stegs erkennt man einen feinen Riss. Dies könnte von der weiter oben festgestellten Tatsache herrühren, dass die thermische Verspannung zwischen SiC und GaN bei lateralem Wachstum besonders stark ist. Die Morphologie des Steges lässt darauf schließen, dass sich auf dem Steg sehr wenig Material befindet.

Dies wird auch von der nahfeldoptischen Messung in Abbildung 9.9 bestätigt. Die kurzwelligste Emission ist eine reine GaN Emission bei ca. 366 nm , wie bei diesen Proben üblich relativ langwellig. Diese ist am stärksten direkt im lateral gewachsenen Bereich am Steg. Weiter zur Mitte des Koaleszenzbereiches hin sieht man nur noch wenig Lumineszenz, eventuell von vertikal aus dem Graben herausgewachsenem GaN. Die kurzwelligste InGaN basierte Emission bei 387 nm stammt direkt vom Interface zwischen Steg und GaN. Die nächste Emission, bestehend aus einigen wenigen Punkten, tritt am äußeren Rand des lateral gewachsenen Bereiches auf, genauso wie die langwelligste Emission bei 429 nm . Diese Emission besteht eindeutig aus Ringstrukturen mit einem Emissionsminimum in der Mitte. Die Crosssection einer solchen Struktur zeigt Abbildung 9.10. Der Abstand der beiden Maxima beträgt ca. 400 nm . Verantwortlich für die gute Erkennbarkeit ist die geringe Dichte dieser Strukturen und ihre Größe. Bei den kleineren Ringstrukturen auf der linken Seite würde man diese ohne die Kenntnis der Ringstrukturen auf der rechten Seite nicht mehr als solche identifizieren.

Der Steg an sich zeigt keine Lumineszenz. Im integrierten Intensitätsbild ist sehr schön erkennbar, wie zu beiden Seiten des lateral gewachsenen Bereiches die InGaN basierten Emissionen auftreten. Die Messung zeigt sehr gut, dass die Stellen in der Nähe von Kristallfehlern,

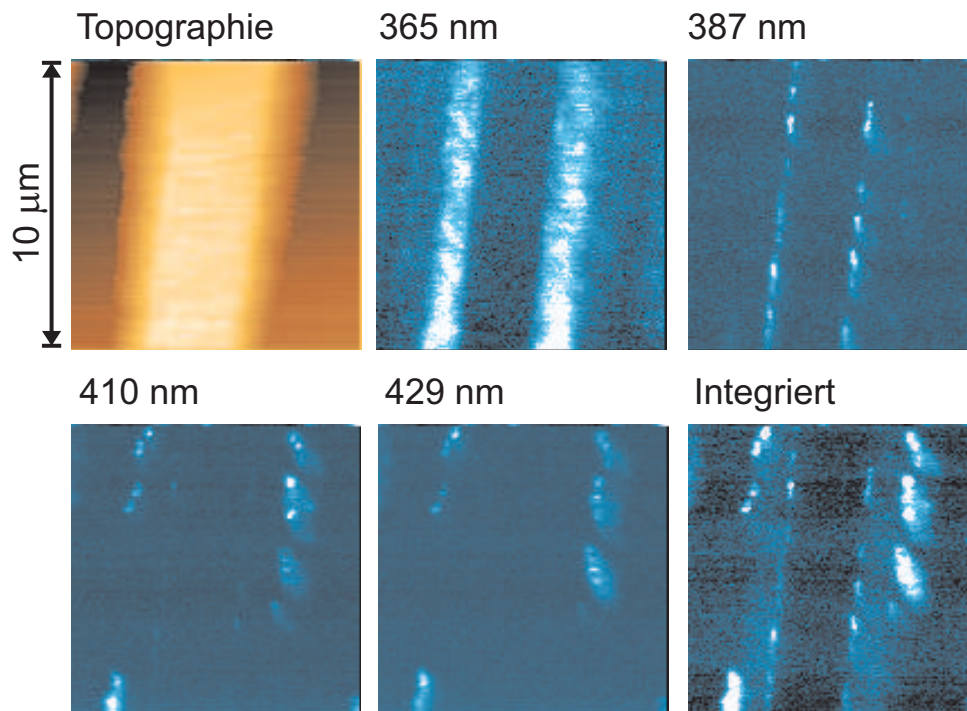


Abbildung 9.9: SNOM-Messung Probe BS 478 bei Raumtemperatur

hier die Kanten der Wings bzw. das Interface zum Steg, am langwelligsten leuchten.

Die Entstehung dieser Ringstrukturen lässt sich nicht mit einem reinen Transportphänomen erklären: Wenn, aus welchen Gründen auch immer, im lateral gewachsenen Bereich kein Indium eingebaut wird, sollte das überschüssige Indium an den Rändern dieses Bereichs zur Verfügung stehen und zu einer indiumbasierten Emission in Form von durchgängigen Streifen zu beiden Seiten des lateral gewachsenen Bereiches führen. Die Ringstrukturen deuten jedoch vielmehr darauf hin, dass der Indiumeinbau großflächig durch irgendeine Eigenschaft reduziert ist und diese Eigenschaft nur an wenigen Stellen, wo der Kristall gewisse Unregelmäßigkeiten aufweist, weniger wirksam ist. Eine derartige Eigenschaft könnte z.B. die Kristallverspannung sein. Dies würde wieder darauf hindeuten, dass der Indiumeinbau sehr empfindlich auf die Eigenschaften der Unterlage reagiert.

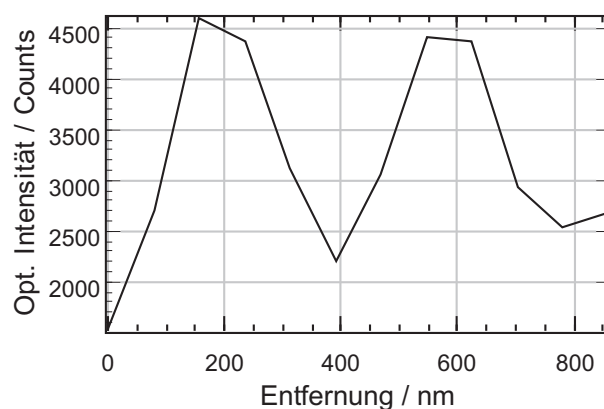


Abbildung 9.10: Intensitätsquerschnitt einer Ringstruktur

9.3.4 Und wo ist die Barrierenemission...?

Das eben aufgezeigte Phänomen könnte erklären, wieso Bereiche hoher Defektdichte rotverschoben erscheinen. Wenn aber die V-Defekt-Facetten wirklich eine InGaN-Schicht mit größerer Bandlücke aufweisen, wieso sehen wir sie dann nicht als eine zusätzliche blau verschobene Barrierenemission?

Erinnern wir uns an das Grundlagenkapitel, Abschnitt 2.6.5. Wir haben hier grob abgeschätzt, dass die Diffusionslänge der Ladungsträger, die nichtstrahlende Rekombination mit eingerechnet, bei etwa 170 nm liegt. Dies bedeutet, dass wir eine Barrierenemission genau dann sehen werden, wenn die Ausmaße der V-Defekt-Facetten in diesem Bereich liegen. Gehen wir von einem Defektabstand von 300 nm aus, würde das bedeuten, dass ein großer Teil der Quantenfilmfläche von V-Defektbarrieren eingenommen werden müsste. Da die Lichtausbeute proportional zur strahlenden Fläche ist, ist es unwahrscheinlich, dass eine auf hohe Lichtausbeute optimierte LED-Struktur derartig große Barrieren, d.h. V-Defekte, aufweist, es sei denn beispielsweise durch zufälliges Überlappen mehrerer V-Defekte. Wenn also überhaupt derartige Emissionen auftreten, dann sollten sie nur sehr vereinzelt mit einer geringen Dichte zu sehen sein.

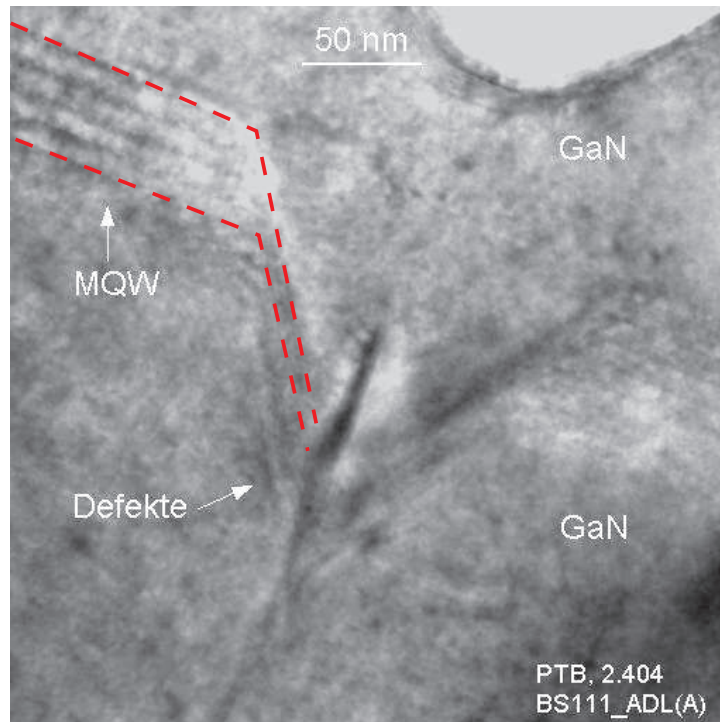


Abbildung 9.12: Cross-section-TEM-Aufnahme der MQW-Probe BS 111, erstellt in der PTB. Die gestrichelten Linien kennzeichnen zwei Quantenfilme, die am Rand des V-Defekts abknicken und innerhalb des Defekts parallel zur $[10\bar{1}1]$ -Ebene (oder einer der 5 anderen symmetriebedingt äquivalenten Ebenen) verlaufen.

9.4 Verspannungen und Feld in der $[10\bar{1}1]$ -Ebene

Im vorigen Abschnitt haben wir gesehen, dass verkippte Quantenfilme eine blauverschobene Emission aufweisen. Die Ursache der Blauverschiebung konnte nicht eindeutig geklärt werden. Schauen wir uns dazu nun Abbildung 9.12 an, das die Cross-Section TEM-Aufnahme eines V-Defekts zeigt. Man erkennt sehr gut die zentrale Threading Dislocation, den Ausgangspunkt des V-Defekts. Ebenfalls sehr gut zu erkennen ist, wie am Rand des V-Defekts die Quantenfilme abknicken und innerhalb des V-Defekts parallel zur V-Defektfacette laufen. Gleichzeitig verringert sich die Dicke und der Abstand der Quantenfilme etwa um den Faktor 5. Offensichtlich ist also die Wachstumsrate an den V-Defektfacetten stark reduziert. Dies erklärt die Blauverschiebung verkippter Quantenfilme durch eine stark erhöhte Quantisierungsenergie. Das permanente Auftreten dieser Defekte lässt vermuten, dass dieses Phänomen etwas mit der Defektinaktivierung in InGa_N-Quantenfilmen

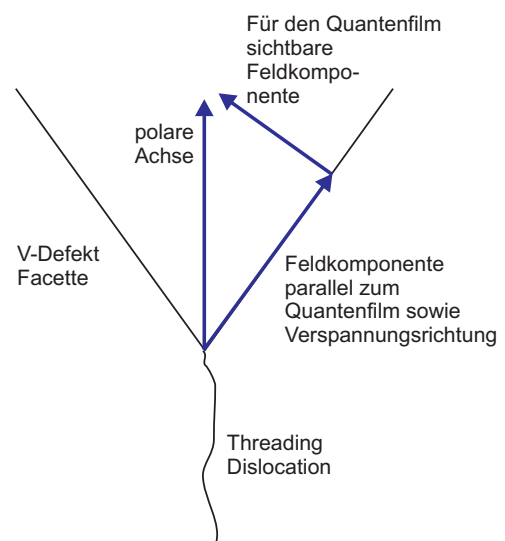


Abbildung 9.11: Elektrisches Feld in der V-Defektfacette

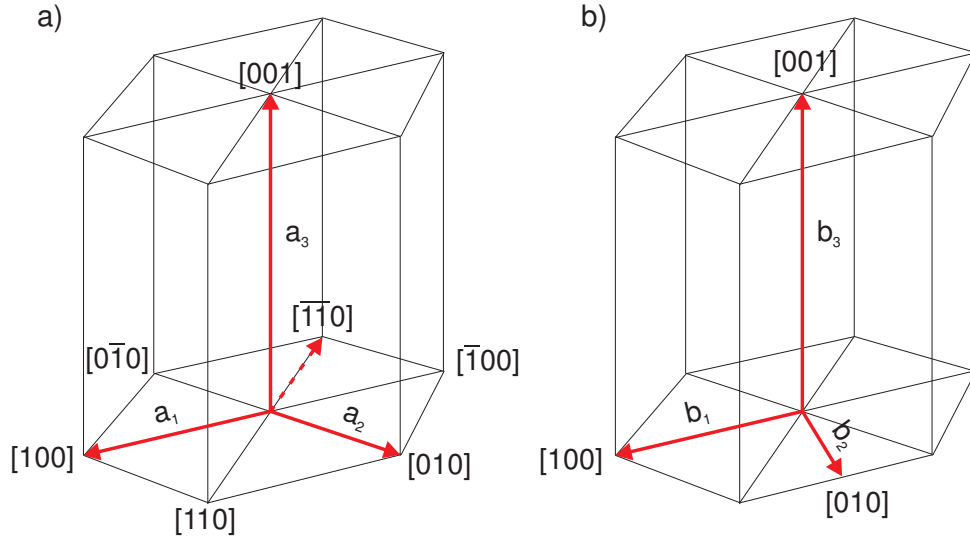


Abbildung 9.13: Definition von hexagonalem (\mathbf{a}_i) und orthogonalem (\mathbf{b}_i) Koordinatensystem. Es gelte $|\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = a$, $|\mathbf{a}_3| = c$ und $|\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = |\mathbf{b}_3| = 1$.

zu tun hat. Es lohnt sich deshalb, den V-Defekt etwas genauer zu untersuchen.

Neben der Quantisierungsenergie ändert sich in einem verkippten Quantenfilm auch die piezoelektrische Polarisierung sowie die Richtung der Quantenfilmverspannung (Abbildung 9.11). Die Auswirkungen des letzteren Effektes auf das piezoelektrische Feld wollen wir im folgenden Abschnitt berechnen.

9.4.1 Transformation in ein rechtwinkliges Koordinatensystem

Werfen wir noch einmal einen Blick auf Abbildung 2.2 auf Seite 6: Der bei a) eingezeichnete blau gestrichpunktete Vektor (nennen wir ihn \mathbf{e}) hat die Koordinaten $\frac{1}{2}[210]$ (den dritten Index lassen wir aus Gründen der Überflüssigkeit in diesem Kapitel außen vor.) Da die Basisvektoren in dem hier definierten Koordinatensystem nicht senkrecht aufeinander stehen, lässt sich aus den Koordinaten von \mathbf{e} nicht der Winkel zu den einzelnen Basisvektoren ablesen. Weiter folgt aus den Koordinaten von \mathbf{e} : $|\mathbf{e}| = \frac{1}{2}\sqrt{5}$. Dies entspricht ebenfalls in keiner Weise der sofort aus Abbildung 2.2 ablesbaren Länge von $\frac{1}{2}\sqrt{3} \cdot a_1$, unter der Annahme, dass die Basisvektoren a_1 und a_2 gleich lang sind, was in unserem Kristallsystem der Fall ist. Um irgendwelche Ergebnisse mit der Realität vergleichen zu können, ist es sinnvoll, eine Transformation in ein orthogonales Koordinatensystem zu haben.

Seien die Basisvektoren des orthogonalen Koordinatensystem definiert analog zu Abbildung 9.13. Für die Transformation aus dem hexagonalen Koordinatensystem in unser orthogonales erhalten wir folgende Matrix:

$$\mathbf{b} = \begin{pmatrix} a & -\frac{1}{2}a & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}\sqrt{3}a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \cdot \mathbf{a} =: \mathbf{T}_{\text{HO}} \cdot \mathbf{a} \quad (9.3)$$

Und andersherum geht's damit:

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} \frac{1}{a} & \frac{1}{3a}\sqrt{3} & 0 \\ 0 & \frac{2}{3a}\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{c} \end{pmatrix} \cdot \mathbf{b} \quad (9.4)$$

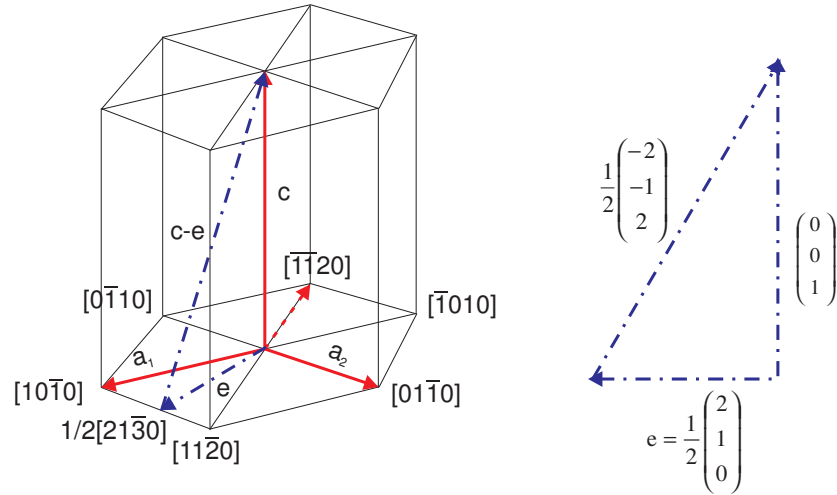


Abbildung 9.14: Lage einer Verspannungsebene im Kristall

Probieren wir es aus: Nehmen wir den a-Koordinaten gegebenen Vektor e und transformieren ihn in das b-Koordinatensystem:

$$\begin{pmatrix} a & -\frac{1}{2}a & 0 \\ 0 & \frac{1}{2}\sqrt{3}a & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \cdot \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{3}{4}a \\ \frac{1}{4}\sqrt{3}a \\ 0 \end{pmatrix} \quad (9.5)$$

Es gilt:

$$\left| \begin{pmatrix} \frac{3}{4}a \\ \frac{1}{4}\sqrt{3}a \\ 0 \end{pmatrix} \right| = \frac{1}{2}\sqrt{3}a \quad \checkmark \quad (9.6)$$

und wir sind zufrieden. Und stimmt denn auch der Winkel? Schauen wir nach:

$$\begin{aligned} \arccos \left(\frac{\mathbf{e} \cdot \mathbf{b}_1}{|\mathbf{e}| \cdot |\mathbf{b}_1|} \right) &= \arccos \left(\frac{1}{\frac{1}{2}\sqrt{3}a} \cdot \begin{pmatrix} \frac{3}{4}a \\ \frac{1}{4}\sqrt{3}a \\ 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right) \\ &= 30^\circ \quad \checkmark \end{aligned} \quad (9.7)$$

9.4.2 Die Verspannungsebene

Um die Rechnung so einfach wie möglich zu halten, möchten wir die Verformung beschreiben in einem Koordinatensystem, dessen erste zwei Basisvektoren in der Verspannungsebene liegen und der dritte senkrecht darauf steht. Wie sich aus Abbildung 9.14 ablesen läßt, liegen die Vektoren $\mathbf{ev}_{1,\text{hex}} := (-2, -1, 2)$ und $\mathbf{ev}_{2,\text{hex}} := (0, 1, 0)$ in der Verspannungsebene (beschrieben im hexagonalen Koordinatensystem). Den dritten Vektor erhalten wir erst nach Transformation in das orthogonale Koordinatensystem durch folgende Vorschrift:

$$\mathbf{ev}_3 := -(\mathbf{T}_{\text{HO}} \mathbf{ev}_1) \times (\mathbf{T}_{\text{HO}} \mathbf{ev}_2) \quad (9.8)$$

Das Minuszeichen kommt durch die Definition des Koordinatensystems zustande, da ein positiver Vektor \mathbf{ev}_3 nach oben zeigen soll. Nach Normierung dieser Vektoren haben wir eine Orthogonalbasis. Da Elastizitätsmodul c und piezoelektrisches Modul d in den orthogonalen

Koordinaten gegeben sind, benötigen wir noch die Transformation \mathbf{T}_{EO} vom Ebenenkoordinatensystem in das orthogonale Koordinatensystem aus Abbildung 9.13. Dieses erhalten wir aus den normierten Basisvektoren des Ebenenkoordinatensystems, gegeben in Koordinaten des orthogonalen Koordinatensystems:

$$\mathbf{T}_{\text{EO}} = \begin{pmatrix} \frac{-3a}{2\sqrt{3a^2+4c^2}} & \frac{-a}{2\sqrt{a^2}} & \frac{\sqrt{3}\sqrt{a^2}c}{a\sqrt{3a^2+4c^2}} \\ \frac{-a}{2\sqrt{a^2+\frac{4c^2}{3}}} & \frac{\sqrt{3}a}{2\sqrt{a^2}} & \frac{\sqrt{a^2}c}{a\sqrt{3a^2+4c^2}} \\ \frac{c}{\sqrt{\frac{3a^2}{4}+c^2}} & 0 & \frac{\sqrt{3}\sqrt{a^2}}{\sqrt{3a^2+4c^2}} \end{pmatrix} \quad (9.9)$$

Die Größen a und c geben hier, wie im vorigen Kapitel, die Größe der Gitterkonstanten in a - und c -Richtung des Kristalls an. Diese sind jedoch nicht einzusetzen, da sie bei der nachfolgenden Rechnung sowieso wieder herausfallen.

Nun können wir anfangen zu rechnen: Gehen wir aus von einer gleichmäßigen Verformung des Kristalls in der Verformungsebene. Da die Quantenfilme sehr dünn sind, werden sich die Atome der InGaN-Schicht etwa auf die selben Plätze setzen, wo sich die Atome einer reinen GaN-Schicht befinden würden. Die GaN-Schichten nehmen wir aufgrund ihrer Dicke als unverformbar an und vernachlässigen die Tatsache, dass die Randatome dieser Schichten ihre Position ebenfalls leicht verändern werden, was wiederum Felder in den GaN-Schichten zur Folge hat und auch die Verformung der InGaN-Schicht durch „Entgegenkommen“ der GaN-Atome leicht reduziert. Für diesen genäherten Fall bekommt der Verformungstensor nun die einfache Form:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 \end{pmatrix} \quad (9.10)$$

Hierbei ist ϵ_1 über die Gitterkonstanten-Unterschiede zwischen dem InGaN mit vorgegebenem In-Gehalt und reinem GaN gegeben und ϵ_3 unbekannt. Wir setzen in unserem Fall als Näherung die ersten zwei Diagonalelemente des Verformungstensors gleich, da die a/c -Verhältnisse in GaN und InN annähernd gleich sind. Insofern ist die relative Verformung in Richtung der beiden Basisvektoren \mathbf{ev}_1 und \mathbf{ev}_2 gleich groß. Da der Elastizitätsmodul-Tensor sowie das piezoelektrische Modul in der gegebenen Form (Gleichungen 2.4, 2.10 und 2.12 auf Seite 13ff.) nur an einen 6er Vektor heranmultipliziert werden können, muss der Tensor davor mittels der Umnummerierungsvorschrift von Gleichung 2.2 auf Seite 13 in eine geeignete Form gebracht und anschließend wieder in einen Tensor zurücktransformiert werden.

Zunächst aber muss der Verformungstensor in das orthogonale b -Koordinatensystem transformiert werden, da das Elastizitätsmodul in diesen Koordinaten gilt. An dieser Stelle ist das Ergebnis noch überschaubar und kann hier angegeben werden:

$$\mathbf{T}_{\text{EO}} \cdot \epsilon \cdot \mathbf{T}_{\text{EO}}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{3a^2e_1+c^2(e_1+3e_3)}{3a^2+4c^2} & -\left(\frac{\sqrt{3}c^2(e_1-e_3)}{3a^2+4c^2}\right) & \frac{-3ac(e_1-e_3)}{3a^2+4c^2} \\ -\left(\frac{\sqrt{3}c^2(e_1-e_3)}{3a^2+4c^2}\right) & \frac{3a^2e_1+c^2(3e_1+e_3)}{3a^2+4c^2} & -\left(\frac{\sqrt{3}ac(e_1-e_3)}{3a^2+4c^2}\right) \\ \frac{-3ac(e_1-e_3)}{3a^2+4c^2} & -\left(\frac{\sqrt{3}ac(e_1-e_3)}{3a^2+4c^2}\right) & \frac{4c^2e_1+3a^2e_3}{3a^2+4c^2} \end{pmatrix} \quad (9.11)$$

Wie wir sehen, ist dies ein symmetrischer Tensor, ansonsten hätten wir auch ein Problem, da wir die Symmetrie des Verformungstensors vorausgesetzt haben. Dies muss jetzt (nach entsprechender Transformation, wie oben erwähnt) mit dem Elastizitätsmodul multipliziert und das

ganze dann wieder zurücktransformiert werden. Wir erhalten:

$$\mathbf{T}_{\text{EO}}^{-1} \cdot \mathbf{c} \cdot \mathbf{T}_{\text{EO}} \cdot \epsilon \cdot \mathbf{T}_{\text{EO}}^{-1} \mathbf{T}_{\text{EO}} = \mathbf{T}_{\text{EO}}^{-1} \cdot \mathbf{c} \cdot \mathbf{T}_{\text{EO}} \cdot \epsilon \quad (9.12)$$

Dies ist (natürlich) das selbe, als hätten wir den \mathbf{c} -Tensor in das Ebenenkoordinatensystem transformiert. Das Ergebnis ist wieder eine Matrix, dessen Komponente (3,3) wir gleich 0 setzen, d.h. die Verspannung in Richtung senkrecht zur Ebene soll gleich 0 sein. Die daraus entstehende Gleichung können wir nach ϵ_3 auflösen und haben die Verformung des Kristalls in diese Richtung. Wir erhalten (und benötigen zum Lesen evtl. eine Brille):

$$\begin{aligned} (\mathbf{T}_{\text{EO}}^{-1} \cdot \mathbf{c} \cdot \mathbf{T}_{\text{EO}} \cdot \epsilon) &= 0 \quad \Leftrightarrow \\ \epsilon_3 &= - \left(\frac{(18 a^4 c_{13} + c^4 (3 c_{11} + 13 c_{12} + 16 c_{13}) + 12 a^2 c^2 (c_{11} + c_{12} + c_{13} + c_{33} - 2 c_{44})) \epsilon_1}{c^4 (13 c_{11} + 3 c_{12}) + 9 a^4 c_{33} + 24 a^2 c^2 (c_{13} + c_{44})} \right) \end{aligned} \quad (9.13)$$

Nun haben wir den kompletten Verformungstensor und können das piezoelektrische Feld ausrechnen:

$$\mathbf{p}_{\text{orth}} = \mathbf{d} \cdot \mathbf{c} \cdot \mathbf{T}_{\text{EO}} \cdot \epsilon \cdot \mathbf{T}_{\text{EO}}^{-1} \quad (9.14)$$

bzw. im Ebenenkoordinatensystem:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_{\text{ebene}} &= \mathbf{T}_{\text{EO}}^{-1} \mathbf{d} \cdot \mathbf{c} \cdot \mathbf{T}_{\text{EO}} \cdot \epsilon \cdot \mathbf{T}_{\text{EO}}^{-1} \mathbf{T}_{\text{EO}} \\ &= \mathbf{T}_{\text{EO}}^{-1} \mathbf{d} \cdot \mathbf{c} \cdot \mathbf{T}_{\text{EO}} \cdot \epsilon \end{aligned} \quad (9.15)$$

Es ergibt sich $p_{\text{ebene},2} = 0$, was aufgrund der Lage der Basisvektoren recht einleuchtend ist. Die anderen beiden Komponenten sind in symbolischer Form sehr lang und können hier in dieser Form nicht wiedergegeben werden.

Setzen wir Zahlenwerte in den gegebenen Einheiten ein, (\mathbf{d} in pmV^{-1} , \mathbf{c} in GPa und ϵ dimensionslos), erhalten wir das Ergebnis in der Einheit 10^{-3} C m^{-2} . Dies stimmt mit der Einheit der piezoelektrischen Polarisierung überein.

9.4.3 Vergleich der Piezofelder

Um abzuschätzen, wie gross das piezoelektrische Feld auf der schrägen V-Defekt-Facette im Vergleich zum normalen Feld ist, setzt man am besten Zahlenwerte ein. Da sich die Komponenten des Elastizitätstensors aus Tabelle 2.3 auf Seite 13 relativ stark unterscheiden, werden beide Sätze zur Berechnung herangezogen und die Ergebnisse verglichen. Ein konsistenteres Bild sollten dabei die Werte von Polian *et al.* [52] bilden, da diese Werte mit den theoretisch berechneten übereinstimmen. Dies steht im Gegensatz dazu, dass die Werte von Schwarz *et al.* [53] eigentlich aufgrund der Messmethode genauer sein sollten.

Die Berechnung der Felder erfolgt über das theoretisch und experimentell zugängliche piezoelektrische Modul \mathbf{d} . Die folgenden „mittleren“ Werte wurden verwendet (siehe Tabelle 2.5 auf Seite 15):

$$\begin{aligned} d_{13} &= -1.38 \frac{\text{pm}}{\text{V}} \\ d_{33} &= 2.6 \frac{\text{pm}}{\text{V}} \\ d_{15} &= 2.53 \frac{\text{pm}}{\text{V}} \end{aligned} \quad (9.16)$$

Für das c/a -Verhältnis wurde ein Wert von 1,62 eingesetzt.

Für die bei normalem, ebenen Wachstum auftretenden Piezofelder ergibt sich anhand Gleichung 2.15 auf Seite 16:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\text{Polian}} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1.321 \end{pmatrix} \cdot \epsilon_1 \cdot \frac{C}{m^2} \\ \mathbf{P}_{\text{Schwarz}} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -1.139 \end{pmatrix} \cdot \epsilon_1 \cdot \frac{C}{m^2} \end{aligned} \quad (9.17)$$

Für die bei verkippter Verspannungsebene auftretenden Piezofelder ergibt sich in den Koordinaten der verkippten Ebene:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\text{Polian}} &= \begin{pmatrix} 0.420 \\ 0 \\ -0.303 \end{pmatrix} \cdot \epsilon_1 \cdot \frac{C}{m^2} \\ \mathbf{P}_{\text{Schwarz}} &= \begin{pmatrix} 0.149 \\ 0 \\ -0.337 \end{pmatrix} \cdot \epsilon_1 \cdot \frac{C}{m^2} \end{aligned} \quad (9.18)$$

Wir erhalten also zusätzlich eine Komponente innerhalb der Verspannungsebene, die bei den von Polian *et al.* ermittelten Elastizitätsparametern wesentlich größer ausfällt als bei den von Schwarz *et al.*. In beiden Fällen ist die Feldkomponente senkrecht zur Verkippfungsebene wesentlich schwächer (d.h. Faktor 3 bis 4) als beim nicht verkippten Fall. Dadurch ergibt sich eine vergrößerte effektive Bandlücke an der Kristallfacette. Die in-plane Komponente sollte eine Umordnung von Ladungsträgern innerhalb des Quantenfilms verursachen.

Um die Relevanz der Ergebnisse zu prüfen, können wir dieses Ergebnis mit der vereinfachten Annahme vergleichen, dass die Polarisierung in z-Richtung einfach mit dem Sinus des Verkippfungswinkels verringert wird. Nehmen wir einen Verkippfungswinkel von $61,9^\circ$ an, ergibt sich:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\text{Polian}} &= \begin{pmatrix} 0.549 \\ 0 \\ -0.293 \end{pmatrix} \cdot \epsilon_1 \cdot \frac{C}{m^2} \\ \mathbf{P}_{\text{Schwarz}} &= \begin{pmatrix} 0.473 \\ 0 \\ -0.252 \end{pmatrix} \cdot \epsilon_1 \cdot \frac{C}{m^2} \end{aligned} \quad (9.19)$$

Die Komponente innerhalb des Quantenfilms ist hier größer als die Komponente senkrecht dazu, da der Verkippfungswinkel größer als 45° ist. Die Werte liegen zwar in der gleichen Größenordnung wie die obigen, für die Werte von Schwarz *et al.* ergeben sich stärkere Abweichungen als für die von Polian *et al.*. Man sieht hier deutlich, dass die Elastizität des Kristalls hier offensichtlich einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss hat und das Feld im Quantenfilm etwas größer ist als nach dem einfachen Kosinusetz zu erwarten wäre.

Interessant ist an dieser Stelle vielleicht noch der Betrag der auftretenden Scherspannungen.

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{Polian}} &= \begin{pmatrix} 276.716 & -20.5054 & 41.4 \\ -20.5054 & 278.195 & 38.3577 \\ 41.4 & 38.3577 & 0 \end{pmatrix} \cdot \epsilon_1 \cdot \text{GPa} \\ \sigma_{\text{Schwarz}} &= \begin{pmatrix} 182.726 & -18.4764 & 6.07265 \\ -18.4764 & 261.832 & 34.5622 \\ 6.07265 & 34.5622 & 0 \end{pmatrix} \cdot \epsilon_1 \cdot \text{GPa}\end{aligned}\tag{9.20}$$

Die auftretenden Scherspannungen in Form der Nicht-Diagonalelemente sind hier wesentlich kleiner als die Zugspannungen in der Verspannungsebene. Ansonsten wäre unsere Annahme einer homogenen Verformung innerhalb der Verspannungsebene wohl auch eher zweifelhaft.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass die elektrische Feldkomponente senkrecht zu den Quantenfilmen in den verkippten V-Defektfacetten stark reduziert ist, verglichen mit dem unverkippten Fall. Berücksichtigt man bei der Berechnung, dass die Verspannung parallel zu den Quantenfilmen verläuft, ergibt sich ein etwas größeres elektrisches Feld als bei der Berechnung über ein einfaches Kosinusetz.

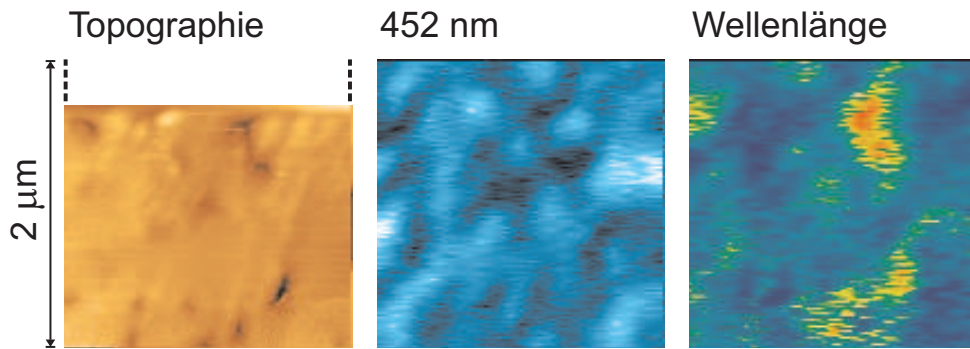


Abbildung 9.15: Scheinbare direkte Korrelation zwischen V-Defekten und Emissionswellenlänge, Raumtemperaturmessung (Probe BS 214)

9.5 Messungen an unstrukturierten GaN / InGaN - Proben

Nachdem wir im Abschnitt 9.3 gesehen haben, dass die Bandlücke von InGaN Quantenfilmen sehr empfindlich auf verschiedene Faktoren reagiert und die schrägen Facetten von V-Defekten eine vergrößerte Bandlücke zeigen sollten, wollen wir nun versuchen, eine Barrierenemission an planaren InGaN-Strukturen zu finden. Während bei den ELOG-Proben Bereiche unterschiedlicher Defektdichte vorliegen und auch in etwa bekannt ist, wo sich diese Bereiche relativ zu den in der Topographie gut erkennbaren ELOG-Streifen befinden, ist bei einer planaren Probe die Defektdichte überall relativ gleich und man kann die Einflüsse der Defekte nicht von anderen Einflüssen trennen. Scannt man mit dem optischen Nahfeldmikroskop z.B. eine Probe, bei der sich die einzelnen Defekte in Form von nicht ganz zugewachsenen V-Defekten an der Probenoberfläche lokalisieren lassen, muss man damit rechnen, dass die leichte Änderung des Probe-Faseraufstandes beim Überfahren eines Loches zu leichten Verschiebungen in der Emissionswellenlänge führt (vgl. [76]).

Im vorigen Kapitel war zu beobachten, dass die an Facetten auftretenden Bandlückenänderungen relativ drastisch sind und in den meisten Fällen zu Wellenlängenverschiebungen führen, die im Bereich von 20 nm und mehr liegen. Anderenfalls könnte man sich auch nicht vorstellen, dass V-Defektfacetten effektive Ladungsträgerbarrieren bilden sollten. Insofern sollten sich derartige Messergebnisse von eventuell auftretenden topologiebedingten Messartefakten, die maximal bei Wellenlängenverschiebungen von einigen Nanometern liegen, gut trennen lassen.

9.5.1 Direkte Korrelation zwischen Emissionswellenlänge und Defektposition

In einigen wenigen Fällen reichte die Faserauflösung und auch die Oberflächenbeschaffenheit der Proben aus, um eine direkte Korrelation zwischen Defektposition und Topographie untersuchen zu können.

Abbildung 9.15 zeigt eine SNOM-Messung mit direkter Korrelation. Die Probe besitzt 4 Quantenfilme, sowie eine Tieftemperaturschicht und eine AlGaIn-Barriere. Im Topographiebild ist im oberen Fünftel leider die Faser zu dicht an die Probe gefahren, so dass der Abstandsregelungsmechanismus am Rand des Messbereichs angekommen und keine Topographieinformation mehr geliefert hat. Die optische Information ist jedoch noch vorhanden.

Die V-Defekte dieser Probe sind nicht vollständig zugewachsen, so dass man sie als Indikatoren für Defektpositionen in der Topographie verwenden kann. Schaut man sich die Posi-

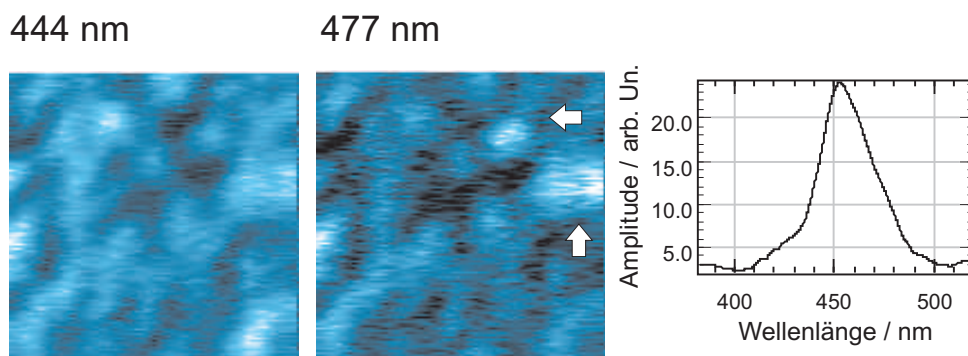


Abbildung 9.16: Kurzwellige und langwellige Flanke der Emission aus Abbildung 9.15. Das Diagramm zeigt das Dynamikspektrum der Messung.

tionen der V-Defekte im Intensitätsbild an, findet man tatsächlich an jeder dieser Stellen eine schwächere Emission. Die Emission an den V-Defektorten ist etwa um 50% reduziert. Im optischen Intensitätsbild sind sogar noch mehr dunkle Stellen erkennbar, die in der Topographie erst nach genauerem Hinsehen oder manchmal auch gar nicht als V-Defekt erkennbar sind. Da das Intensitätsbild nicht zu 100% mit dem Topographiebild übereinstimmt, was auf ein Artefakt hindeuten würde, kann man die optische Information in der Tat als echt einstufen. Kommen wir nun zum Wellenlängenbild. Wie man unschwer erkennen kann, erscheinen hier die dunklen Stellen eindeutig rot verschoben. Zwei Dinge sprechen jedoch gegen die Aussagekraft dieses Bildes: Erstens beträgt die Wellenlängenverschiebung im Mittel nur etwa 3 nm. Da die dunklen Bereiche sehr gross sind, sollte die optische Auflösung, die hier etwa bei 100 nm liegt, ausreichen, um wenigstens die Zentren der Defekte mit der korrekten Wellenlänge abbilden zu können. 3 nm Wellenlängenverschiebung bei 450 nm entspricht einem Energieunterschied von ca. 3 meV, was nicht einmal bei tiefen Temperaturen eine effektive Ladungsträgerbarriere darstellt. Ein weiteres Merkmal spricht gegen die Echtheit der Wellenlängenverschiebung: Es besteht eine direkte Korrelation zwischen der Emissionsintensität und der Wellenlänge. Fast jedes Detail aus dem Intensitätsbild macht sich als Wellenlängenverschiebung im Wellenlängenbild bemerkbar. Das ist ein nahezu eindeutiges Kennzeichen, dass die Verschiebung nur ein Artefakt ist. Es wird verursacht durch einen unvollständig abgezogenen Offset, der bei Intensitätsänderung das Emissionsmaximum verschiebt.

Existiert nun gar keine Wellenlängenverschiebung? Ein Vergleich der Intensitätsbilder der kurzwelligen und langwelligen Flanke zeigt eine geringfügige Differenz, angedeutet in Abbildung 9.16 durch weiße Pfeile. Die markierten Gebiete zeigen eine etwas stärkere Lumineszenz im langwelligen Intensitätsbild, im kurzwelligen entspricht die Emissionsintensität den übrigen Regionen. Dies sind jedoch nur minimale Unterschiede. Ringstrukturen, wie sie im vorherigen Kapitel zu finden waren, sind hier nicht erkennbar. Die Größe der dunklen Bereiche in den Intensitätsbildern variiert zwischen ca. 100 und 300 nm. Auch das Dynamikspektrum zeigt einen sehr glatten Verlauf.

Die Tatsache, dass die Probe auch bei Raumtemperatur eine starke Lumineszenz besitzt, spricht für das Vorhandensein einer hohen Barriere für die Ladungsträger. Das Fehlen einer Emission in den V-Defektflanken bedeutet, dass die Ladungsträger, die dort generiert werden oder hineingelangen, mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit am Defekt nichtstrahlend rekombinieren oder außerhalb des Barrierenbereichs strahlend rekombinieren.

Interessanter wird es, wenn man sich derartige Proben bei tiefer Temperatur anschaut. Wie schon im vorigen Kapitel gesehen, führt dies dazu, dass aus mehreren Gründen kurzwelligere

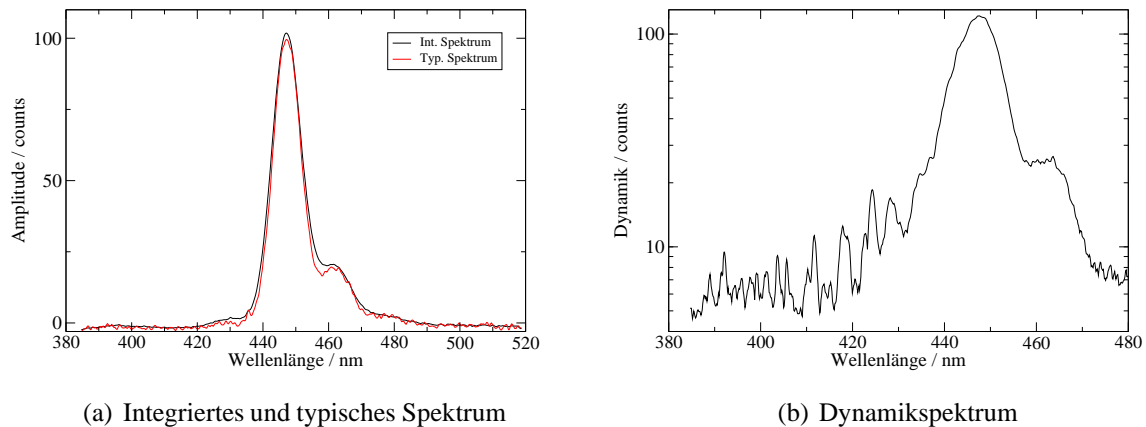


Abbildung 9.17: Spektren einer Tieftemperaturmessung einer 2fach Quantenfilmprobe

Emissionen stärker werden. Den interessanten Effekt sieht man bereits an den Spektren, gezeigt in Abbildung 9.17. Die hier dargestellte Probe hat im Gegensatz zur vorherigen nur 2 Quantenfilme, ansonsten aber den gleichen Aufbau. Das integrierte und das typische Spektrum zeigen eine relativ schmale Emission mit einer Halbwertsbreite von ca. 15 nm. Das typische Spektrum ist aber geringfügig schmaler. Man erkennt im wesentlichen die Hauptemission bei ca. 448 nm und eine ca. 80 meV niedriger liegende Phononenreplik. Das Dynamikspektrum dagegen zeigt eine Vielzahl weiterer hochenergetischer Emissionen auf dem gesamten Bereich von 380 bis ca. 435 nm. Die Breiten der Emissionspeaks entsprechen mit etwa 1 nm der durch die Spaltbreite des Monochromators vorgegebenen Auflösung. Da diese Emissionen kürzerwellig sind, kann es sich hier nicht um Quantenpunktemissionen handeln, die ähnlich aussehende SNOM-Bilder ergeben würden, da die Quantenpunkte von einer noch höheren Energiebarriere umgeben sein müssten. Demzufolge muss es sich um Bereiche mit vergrößerter Bandlücke handeln, die aufgrund der Schmalheit der Einzulemissionen nur eine geringe örtliche Ausdehnung besitzen. Das wird bestätigt, wenn man sich die Abbildung 9.18 anschaut. Die Intensitätsbilder wurden mit einem Abstand von 5 nm erstellt. Im Hochenergiebereich leuchten in jedem Bild andere Punkte, naturgemäß relativ schwach. Die Seitenlänge der gescannten Fläche beträgt 20 μm . Die Dichte der auf der Hochenergieseite leuchtenden Punkte ist somit sehr gering. Ab 440 nm nimmt die leuchtende Fläche deutlich zu, eine Einzellinienemission kann nicht mehr beobachtet werden. Man beobachtet hier eher die Emission größerer zusammenhängender Komplexe bei ein und derselben Wellenlänge.

Bei den gefundenen blauverschobenen Emissionen kann es sich in der Tat um die gesuchte Barrierenlumineszenz handeln: Wir haben eine blauverschobene Emission sehr kleiner Bereiche mit einer geringen Dichte erwartet. Die hier gefundene Emission entspricht diesen Kriterien. Um zu überprüfen, ob es sich wirklich um Facettenemission handelt, kann man versuchen, die V-Defekte zu vergrößern. In solch einem Fall sollte die Dichte der beobachteten Emissionen zunehmen.

Zur Herstellung von Proben mit vergrößerten V-Defekten könnte man einerseits den bei tieferen Temperaturen gewachsenen Quantenfilm dicker machen oder die Temperatur schon einige Zeit vor dem Wachstum des Quantenfilms absenken. Da sich im letzteren Fall die Emissionswellenlänge nicht ändert und man den Einfluss der V-Defekte gezielt untersuchen kann, wur-

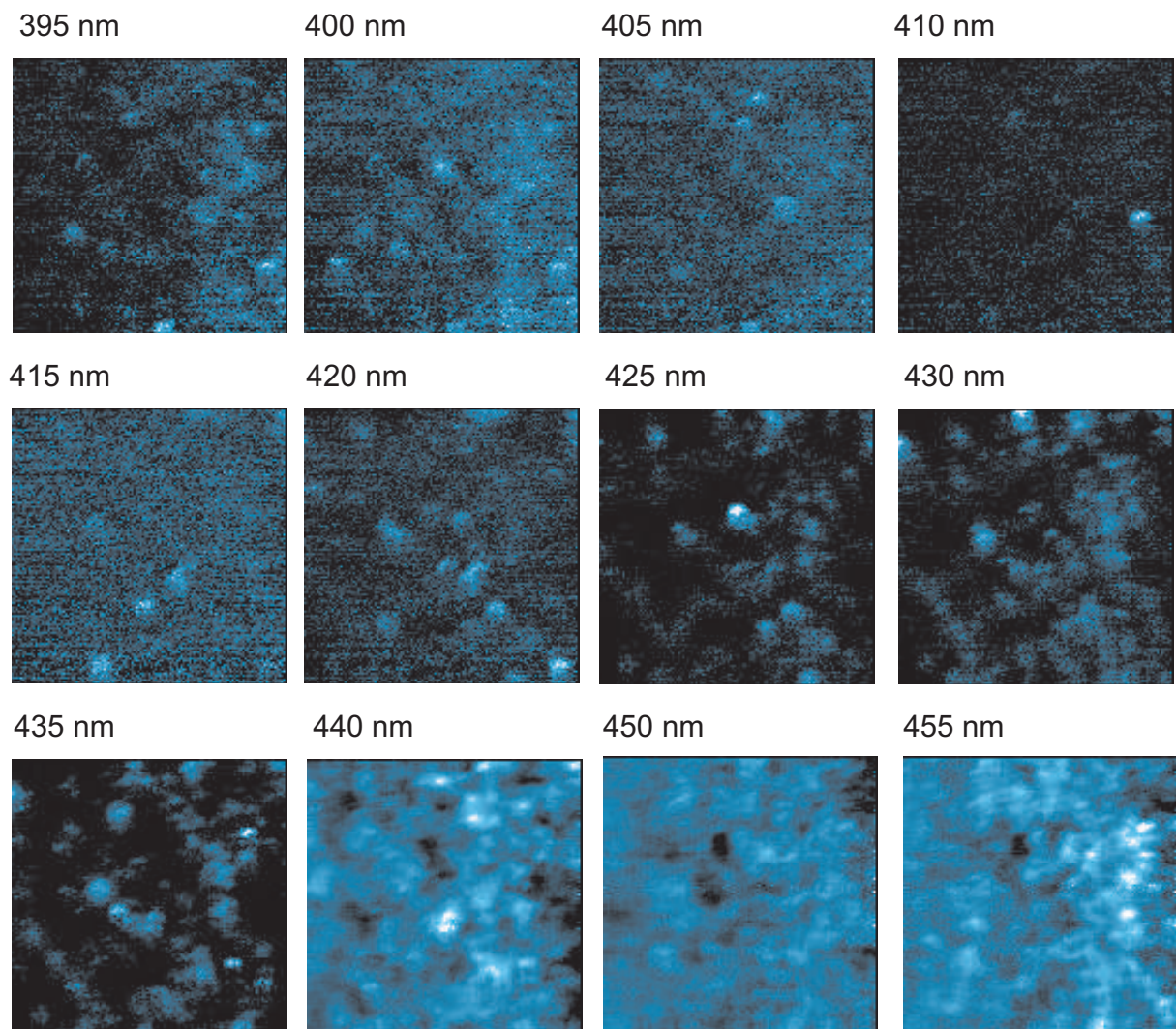


Abbildung 9.18: Tieftemperaturmessung einer 2fach Quantenfilmprobe (Probe BS 404), die Größe des gescannten Bereiches beträgt $20 \times 20 \mu\text{m}$

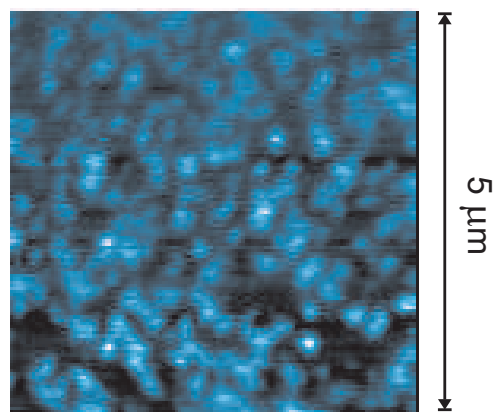


Abbildung 9.19: Probe mit „großen“ V-Defekten (BS 401)

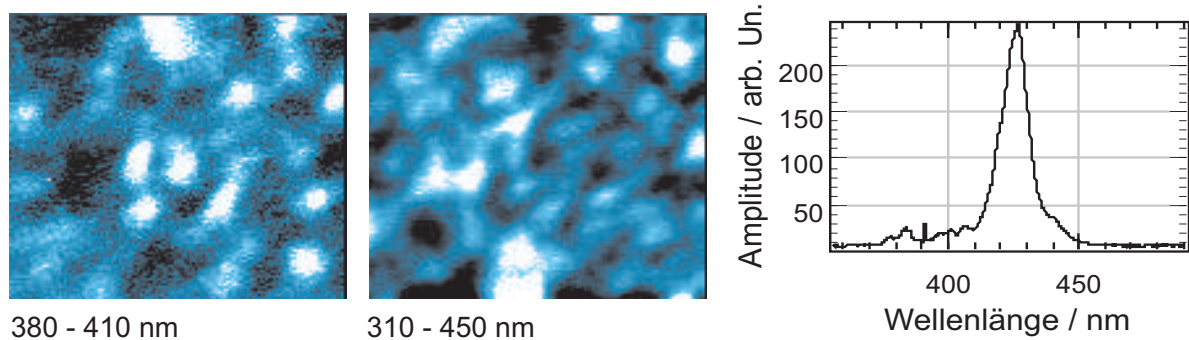


Abbildung 9.20: Probe mit „großen“ V-Defekten bei tiefer Temperatur, die Intensitätsbilder stellen die über die angegebenen Wellenlängen gemittelten Intensitäten dar. Das Diagramm zeigt das Dynamikspektrum der Messung.

de letztere Methode gewählt, um die V-Defekte zu vergrößern. Es wird dazu vor dem Wachstum der Quantenfilme eine sogenannte *Tieftemperaturschicht* aus GaN eingebaut.

Ein Vergrößern der V-Defekte kann man in der Tat im SNOM beobachten. Abbildung 9.19 zeigt ein Intensitätsbild einer Probe mit vergrößerten V-Defekten, aufgenommen bei Raumtemperatur. Die größeren V-Defekte äußern sich hier durch das Auftreten größerer dunkler Bereiche. Die Barrierenlumineszenz ist hier ebenfalls durch kleine Bereiche mit schmaler Emission gekennzeichnet. Abbildung 9.20 zeigt eine Messung der selben Probe bei tiefer Temperatur. Die Intensitätsbilder stellen in diesem Fall die über einen bestimmten Wellenlängenbereich gemittelten Intensitäten dar. Das linke Bild wurde über den Bereich gemittelt, in dem die Barrierenlumineszenzen auftreten. Das rechte Intensitätsbild wurde über den Bereich der Hauptemission gemittelt. Man erkennt hier, dass die meisten Bereiche, deren Hauptemission schwächer ist, im Bild mit der Barrierenemission sehr hell sind bzw. umgekehrt. D.h. die blauverschobene Emission kommt in der Tat aus den Bereichen, die bei Raumtemperatur nicht leuchten, und alle Barrierenemissionen zusammengekommen füllen in der Tat den größten Teil des dunklen Bereichs im Hauptemissionsbild aus. Die Dichte der beobachteten Barrierenemissionen hat also offensichtlich zugenommen.

Die Barrierenemission lässt sich also bei künstlicher Vergrößerung der V-Defekte direkt beobachten.

Kapitel 10

Einfluss der V-Defekte

In Kapitel 9 haben wir durch Untersuchung der Facettenemission von ELOG-Strukturen einen Mechanismus kennengelernt, der dazu in der Lage wäre, eine Barriere rund um die Defekte aufzubauen. Dieser Mechanismus besteht darin, dass sich beim GaN-Wachstum bei tiefen Temperaturen sogenannte V-Defekte ausbilden. Aus der Beobachtung, dass auf verkippten Kristallfacetten gewachsene InGa_N-Quantenfilme eine vergrößerte Bandlücke aufweisen, lässt sich folgern, dass sich um die Defekte automatisch eine Ladungsträgerbarriere bildet. Im vorigen Kapitel haben wir in der Tat entsprechende Probenemissionen gefunden und beobachtet, dass bei künstlicher „Vergrößerung“ der V-Defekte mehr derartige Emissionen zu beobachten sind.

Falls die Abschirmung der Ladungsträger von den Defekten wirklich durch die Facetten der V-Defekte geschieht, sollte die Quantenausbeute der LED-Strukturen abhängig sein von der Größe der V-Defekte. Deren Größe lässt sich, wie im vorigen Kapitel erwähnt, durch die Dicke der sogenannten Tieftemperaturschicht beeinflussen. In diesem Kapitel wird dieser Effekt durch Proben mit unterschiedlich dicker Tieftemperaturschicht systematisch untersucht.

10.1 Probenmorphologie

Für die folgenden Experimente wurden Proben mit jeweils 2 InGa_N Quantenfilmen und 3 min, 6 min, 12 min und 24 min lang gewachsener Tieftemperaturschicht hergestellt. Alle Proben besitzen eine AlGa_N-Barriere sowie eine dünne Deckschicht. Für die Quantenausbeutemessung wurde als Vergleich noch eine Probe mit 5 Quantenfilmen, aber ohne Tieftemperaturschicht, herangezogen. Abbildung 10.1 zeigt die Oberflächen der Proben. Die beiden Proben mit dünnerer Tieftemperaturschicht weisen die gewohnten Atomlagenstufen an der Oberfläche auf. Alle V-Defekte sind aufgrund der Deckschichten vollständig planarisiert. Ab einer Dicke von 12 min sind Löcher an der Oberfläche zu erkennen. Die Dicke der Deckschichten reicht hier nicht mehr aus, um die V-Defekte vollständig zuzuwachsen. Ganz drastisch verändert sich die Oberfläche bei weiter zunehmender Tieftemperaturschichtdicke: Die Oberfläche wird zunehmend rauer, bis keine ebenen Flächen mehr vorhanden sind und nur noch eine Art Säulenstruktur vorliegt.

Aufgrund der anderen Oberflächenbeschaffenheit wurde die Probe mit der dicksten Tieftemperaturschicht nicht in den Vergleich mit einbezogen. Bei der Messung der Quantenausbeute würden die veränderten Absorptionseigenschaften durch Streuung des Laserlichts an der Oberfläche das Ergebnis zu sehr verfälschen.

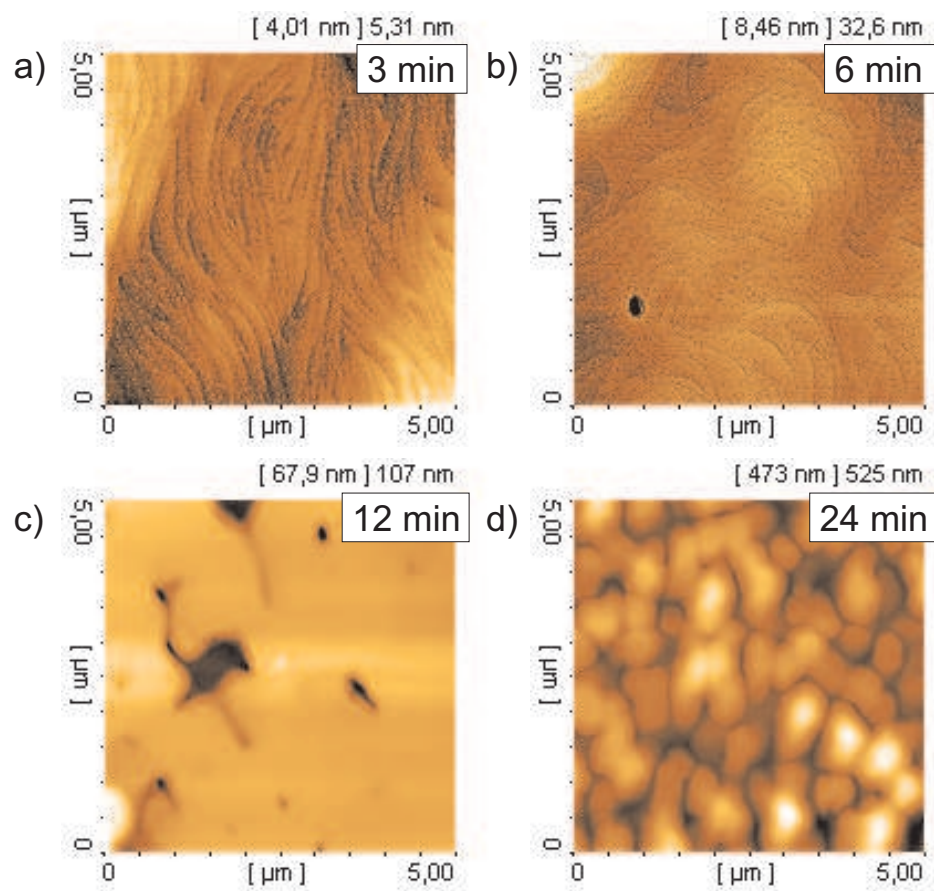


Abbildung 10.1: Probenmorphologien, die Zahl gibt die Dicke der Tieftemperaturschicht als Wachstumsdauer an.

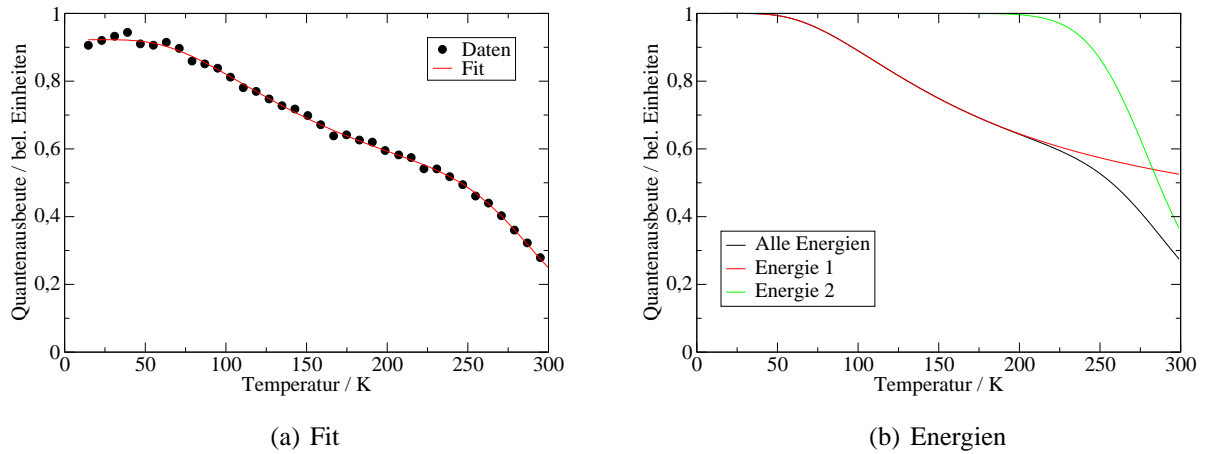


Abbildung 10.2: Quantenausbeute Probe BS268 mit 3 min TT-Schicht

10.2 Quantenausbeute

Eine effektive Abschirmung der Ladungsträger von den Defekten lässt sich am besten durch Messung der Quantenausbeute erkennen. Die Vorgehensweise entspricht dabei dem in Kapitel 7 (Seite 81) vorgestellten Verfahren. Um die Aktivierungsenergien der nichtstrahlenden Rekombinationsprozesse mit ausreichender Sicherheit bestimmen zu können, wurden die temperaturabhängigen Messungen im Temperaturbereich von 15 K bis 300 K im Abstand von 8 K durchgeführt. Die Anregungswellenlänge des Lasers lag bei 379,5 nm, die folgenden Fits wurden bei einer Anregungsleistung von 30 mW durchgeführt. Wie bereits in der Versuchsbeschreibung in Kapitel 7 dargestellt, ist die Fokusgröße bei dieser Art von Messung schlecht reproduzierbar. Nach der beschriebenen Methode wird deshalb aus der Wellenlängenverschiebung in Abhängigkeit von der Anregungsleistung näherungsweise auf die Ladungsträgerdichte im Quantenfilm zurückgerechnet.

Durch die große Anzahl an Fitparametern und eine leichte Korrelation zwischen den einzelnen Parametern sollte man sich bewusst sein, dass die im folgenden durch Fit ermittelten Aktivierungsenergien eine Ungenauigkeit von grob geschätzt etwa 20% aufweisen. Dieser Schätzwert stammt daher, dass sich durch sehr kleine Veränderung der Daten (z.B. kleine Änderungen in der ausgewerteten Leistung) Änderungen der Fitergebnisse in dieser Größenordnung ergeben.

Abbildung 10.2 zeigt die Temperaturabhängigkeit von Probe BS268, deren Tieftemperatur-schicht eine „Dicke“ von 3 min aufweist. Die Wellenlängenverschiebung zwischen maximaler und minimaler Anregungsleistung beträgt etwa 0,4 nm, woraus sich bei maximaler Anregungsleistung eine Ladungsträgerdichte im Quantenfilm im unteren 10^{11} cm^{-2} -Bereich ergibt. Die nach unserem Verfahren ermittelte Quantenausbeute liegt bei etwa 25% bei Raumtemperatur. Der Fit konvergierte bei Verwendung von 2 Aktivierungsenergien, eine liegt bei etwa 25 meV und eine bei 307 meV. Die kleinere der beiden Energien entspricht etwa der halben Exzitonen-Bindungsenergie [138]. Das Emissionsmaximum liegt bei dieser Probe bei ca. 430 nm. Der Bandlückenunterschied zwischen den GaN Barrieren und den Quantenfilmen entspricht demnach etwa dem doppelten der zweiten hier ermittelten Aktivierungsenergie, auf deren Auftreten bereits in Kapitel 7 hingewiesen wurde.

Die in Abbildung 10.3 dargestellten Messungen stammen von der Probe mit 6 min Tief-

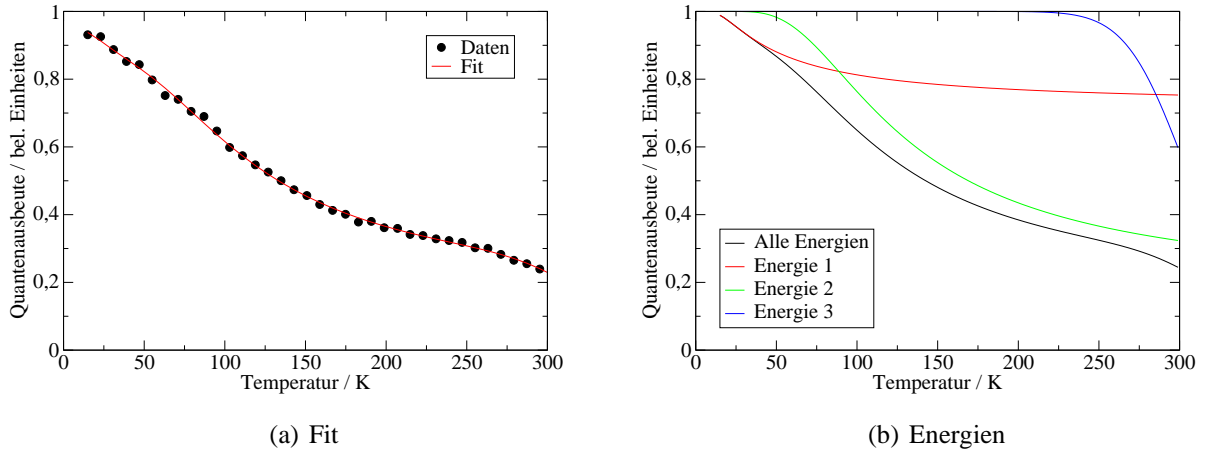


Abbildung 10.3: Quantenausbeute Probe BS267 mit 6 min TT-Schicht

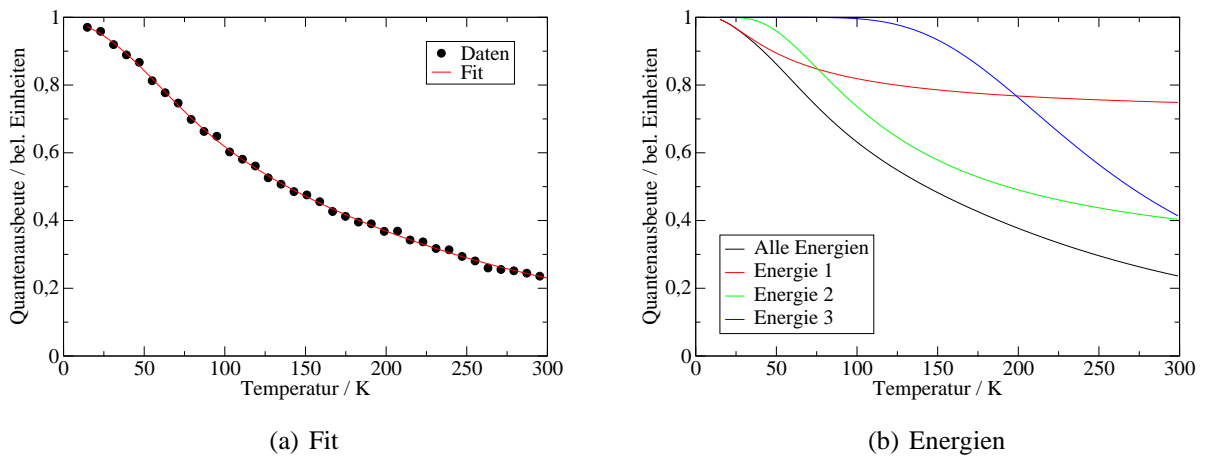


Abbildung 10.4: Quantenausbeute Probe BS269 mit 12 min TT-Schicht

temperaturschicht. Aus der wesentlich größeren Wellenlängenverschiebung von etwa 3 nm lässt sich eine maximale Anregungsleistung im mittleren 10^{11} cm^{-2} -Bereich abschätzen. Die Quantenausbeute dieser Probe liegt ähnlich der vorigen bei etwa 25%. Für einen gut konvergierenden Fit reichten jedoch nicht mehr 2 Aktivierungsenergien aus. Neben Aktivierungsenergien von etwa 380 meV und 25 meV tritt hier eine weitere Energie bei ca. 4,5 meV auf. Dies sorgt bereits bei sehr tiefen Temperaturen für einen leichten Abfall der Quantenausbeute. Die Emissionswellenlänge dieser Probe liegt bei etwa 440 nm, die ermittelte Aktivierungsenergie für das Entkommen der Ladungsträger aus dem Quantenfilm ist dementsprechend etwas höher.

Die dritte Probe mit der dicksten Tieftemperaturschicht von 12 min emittiert wesentlich langwelliger bei ca. 470 nm. Diese Probe weist mit 5 nm eine doppelt so große Wellenlängenverschiebung auf wie die vorige Probe. Unter Berücksichtigung der längerwelligeren Emission¹ resultiert daraus eine Ladungsträgerdichte im unteren 10^{12} cm^{-2} -Bereich. Deren Messung zeigt Abbildung 10.4. Die Aktivierungsenergie, die zur Emission in der Barriere gehört, tritt bei einer

¹Die Wellenlängenverschiebung wurde als erhöhte Indiumkonzentration angenommen.

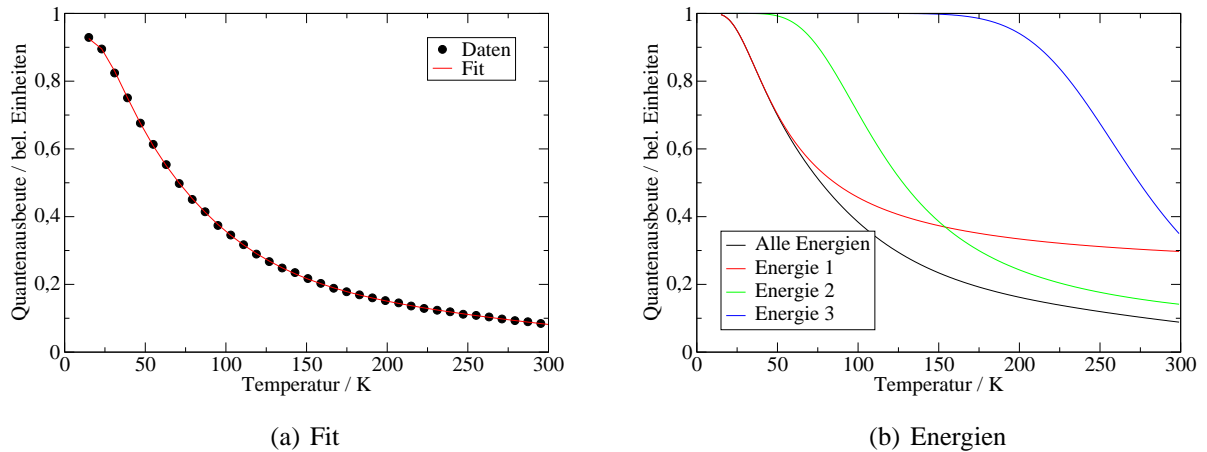


Abbildung 10.5: Quantenausbeute Probe BS41 ohne TT-Schicht

Temperatur von 300 K wegen eines besseren Ladungsträgerconfinements noch nicht in Erscheinung. Auch hier konvergiert der Fit nur bei Verwendung von 3 Aktivierungsenergien, die bei 5,4 meV, 18 meV und 69 meV liegen. Wie bei der vorigen Probe tritt hier auch eine sehr kleine Aktivierungsenergie im Bereich von 5 meV auf. Die mittlere Energie liegt wiederum im Bereich der Exzitonenbindungsenergien. Die Quantenausbeute dieser Probe ist ebenfalls nahezu identisch mit denen der vorigen Proben.

Zu allen bisherigen Proben ist zu sagen, dass die Quantenausbeute dieser Proben etwa im Bereich kommerziell hergestellter InGaN Quantenfilmstrukturen liegt. Als Vergleich nun die Messung an einer Probe ohne Tieftemperaturschicht.

Wie bereits früher erwähnt, bilden sich in InGaN Quantenfilmen durch das Wachstum bei tiefen Temperaturen automatisch immer V-Defekte aus. Die im folgenden untersuchte Probe hat 5 Quantenfilme, im Gegensatz zu den vorherigen Proben mit 2 Quantenfilmen. Da die Wachstumsdauer eines Quantenfilms plus der dazugehörigen Barriere im Bereich von 6 Minuten liegt, kann man die unteren Quantenfilme ebenfalls als eine Art Tieftemperaturschicht interpretieren, die dazu führen, dass die oberen Quantenfilme ebenfalls eine gute Quantenausbeute aufweisen. Dieser Effekt muss bei der Auswertung der folgenden Probe berücksichtigt werden.

Abbildung 10.5 zeigt nun die Messung an der Probe ohne Tieftemperaturschicht. Die Wellenlängenverschiebung liefert hier eine Ladungsträgerkonzentration im mittleren 10^{11} cm^{-2} -Bereich. An Stelle der zur Emission in die Barriere gehörenden Energie tritt hier eine kleinere Energie von 166 meV auf. Dies führt zu einem stärkeren Intensitätsabfall bei höheren Temperaturen als dies bei den vorherigen Proben der Fall war. Ebenso ist zu erkennen, dass die beiden Kurven der geringeren Energien, obwohl sie bei ähnlichen Energien wie bei den vorherigen Proben liegen, stärker abfallen. Dies bedeutet anschaulich, dass die Ladungsträger, die die entsprechende Barriere überwinden, mit größerer Wahrscheinlichkeit nichtstrahlend rekombinieren als bei den vorigen Proben. Im Endeffekt besitzt diese Probe nur eine Quantenausbeute unter 10% bei Raumtemperatur.

Nun muss noch die Tatsache berücksichtigt werden, dass die oberen Quantenfilme eher eine Quantenausbeute ähnlich der vorigen Proben von etwa 25% aufweisen werden, da die darunterliegenden Quantenfilme und Barrieren als Tieftemperaturschicht wirken. Gehen wir davon aus, dass die oberen zwei Quantenfilme eine Quantenausbeute von 25% aufweisen, dürften

die übrigen Quantenfilme gar keinen Lumineszenzbeitrag mehr leisten, um auf eine gesamte Quantenausbeute von 10% zu kommen. Dies bestätigt die Annahme, dass die Abschirmung der Ladungsträger von den Defekten durch die Flanken der V-Defekte verursacht wird.

Nachfolgend werden nun noch einmal die aus den Messungen ermittelten Aktivierungsenergien tabellarisch dargestellt. Um die Größe des Beitrags der einzelnen Energien abschätzen zu können, werden auch die vor den Exponentialfunktionen stehenden Faktoren mit angegeben.

Was bedeuten nun die verschiedenen Aktivierungsenergien? Bei zwei Energien können wir uns relativ sicher sein: Zunächst der Energie um ca. 20 meV: Wie schon erwähnt liegen diese Energien etwa bei der halben Exzitonen-Bindungsenergie. Da die strahlende Rekombinationswahrscheinlichkeit von Exzitonen größer ist als die freier Ladungsträger, ist das Auftreten dieser Energie leicht verständlich. Ebenso leicht verständlich ist das Auftreten der Aktivierungsenergie für die Emission der Ladungsträger in die Barrieren. In die Barriere emittierte Ladungsträger rekombinieren aufgrund der dort nicht vorhandenen Defektabschirmung mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit nicht strahlend, was sich auch in einem sehr großen Faktor vor diesem Energiebeitrag äußert.

Die fast immer auftretende kleinste Aktivierungsenergie um 6 meV entspricht bei einer Ausgangswellenlänge von 430 nm einer Wellenlängenverschiebung von etwa 0,6 nm. Derart kleine Energiebarrieren sind in ternären Materialien wie dem InGaN eigentlich zu erwarten und werden durch Kompositionsfluktuationen verursacht. Für die bei der Probe mit der 12 min Tieftemperaturschicht auftretende Energie von 70 meV gibt es ohne Betrachtung der SNOM-Aufnahmen zunächst keine plausible Erklärung.

<i>Probe BS 268, 3 min TT-Schicht, Emission bei 430 nm</i>		
Energie 1	25	meV
Energie 2	306	meV
Faktor 1	2,45	
Faktor 2	$1,4 \cdot 10^4$	
Quantenausbeute sichtbar	25	%
Quantenausbeute nach Fit	27	%
<i>Probe BS 267, 6 min TT-Schicht, Emission bei 430 nm</i>		
Energie 1	4,6	meV
Energie 2	25	meV
Energie 3	379	meV
Faktor 1	0,4	
Faktor 2	5,5	
Faktor 3	$9,4 \cdot 10^4$	
Quantenausbeute sichtbar	23	%
Quantenausbeute nach Fit	24	%
<i>Probe BS 269, 12 min TT-Schicht, Emission bei 465 nm</i>		
Energie 1	5.4	meV
Energie 2	18.4	meV
Energie 3	69	meV
Faktor 1	0,4	
Faktor 2	3,0	
Faktor 3	1,2	
Quantenausbeute sichtbar	23	%
Quantenausbeute nach Fit	24	%
<i>Probe BS 41, 0 min TT-Schicht, Emission bei 450 nm</i>		
Energie 1	8.9	meV
Energie 2	34.7	meV
Energie 3	166	meV
Faktor 1	3,4	
Faktor 2	23	
Faktor 3	67	
Quantenausbeute sichtbar	8	%
Quantenausbeute nach Fit	9	%
Quantenausbeute untere Quantenfilme	≈ 0	%

Tabelle 10.1: Fit-Ergebnisse zur Quantenausbeute

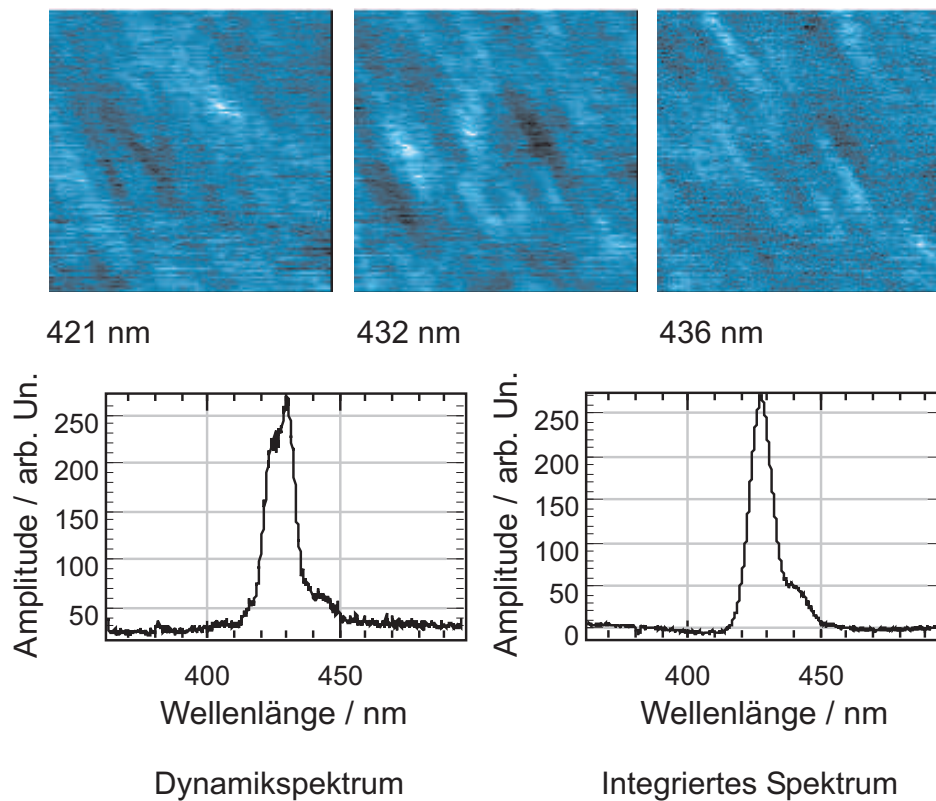


Abbildung 10.6: Intensitäten und Spektren der Probe mit 3 min dicker Tieftemperaturschicht

10.3 SNOM-Aufnahmen

Kommen wir nun zu den Unterschieden in der Emission. Dazu wurden die drei Proben mit 3 bis 12 min dicker Tieftemperaturschicht bei 20 K mit dem SNOM untersucht. Die Untersuchung wurde bei tiefen Temperaturen durchgeführt, da hier, wie schon bei den vorherigen Messungen beobachtet, die kurzwelligen Emissionen besser sichtbar werden.

Abbildung 10.6 zeigt die Probe mit 3 min dicker Tieftemperaturschicht. Das gescannte Feld hat eine Kantenlänge von 5 μm . Man erkennt drei verschiedene Emissionen, die sich aber nur gering in der Wellenlänge unterscheiden. Der Energieunterschied beträgt etwa 20 bis 75 meV. Alle Emissionsbereiche sind relativ homogen verteilt. Während im integrierten Spektrum nur eine Emission zu erkennen ist, findet man die kurzwellige Emission bei ca. 420 nm im Dynamikspektrum wieder. Die etwas längerwellige Emission verschwindet im Spektrum in der Schulter des Hauptpeaks.

Abbildung 10.7 und 10.8 zeigen nun die Intensitäten und Spektren der Probe mit 6 min dicker Tieftemperaturschicht. Wie bei der vorigen Probe ist die Hauptemission in einzelne Bereiche mit leicht unterschiedlicher Wellenlänge aufgeteilt, was wiederum im Dynamikspektrum zu sehen ist. Desweiteren tauchen bei kürzeren Wellenlängen wenige weitere, sehr lokal begrenzte Emissionen geringerer Intensität auf. Der energetische Abstand zur Hauptemission liegt im Bereich zwischen 180 und 300 meV. Aufgrund ihrer geringen Intensität sind sie auch im Dynamikspektrum noch nicht zu entdecken.

Als letztes nun die Messung der Probe mit der dicksten Tieftemperaturschicht, dargestellt in den Abbildungen 10.10 und 10.9. Hier setzt sich der Trend fort: Aus den sehr intensitätsschwa-

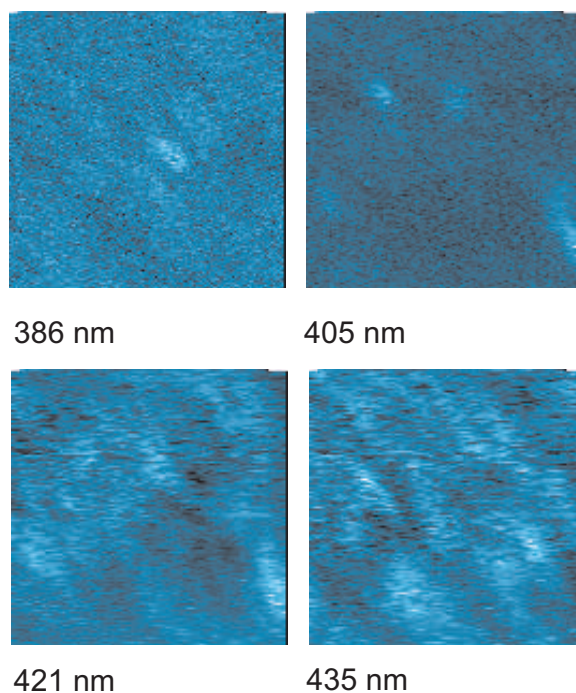


Abbildung 10.7: Intensitäten der Probe mit 6 min dicker Tieftemperaturschicht

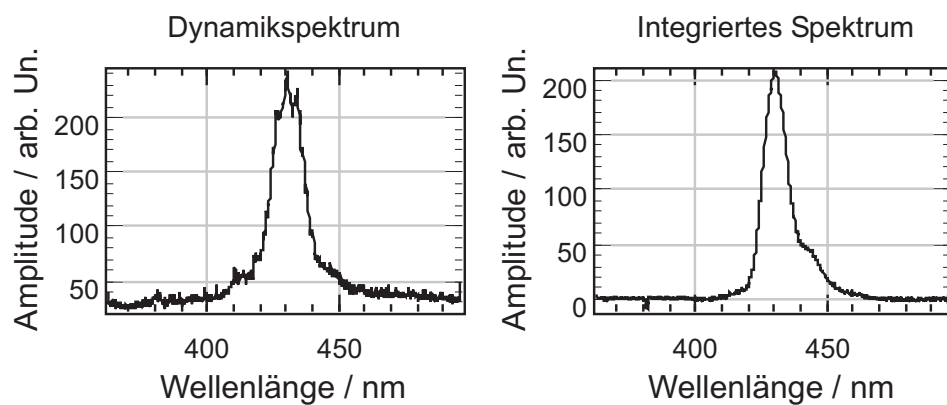


Abbildung 10.8: Spektren der Probe mit 6 min dicker Tieftemperaturschicht

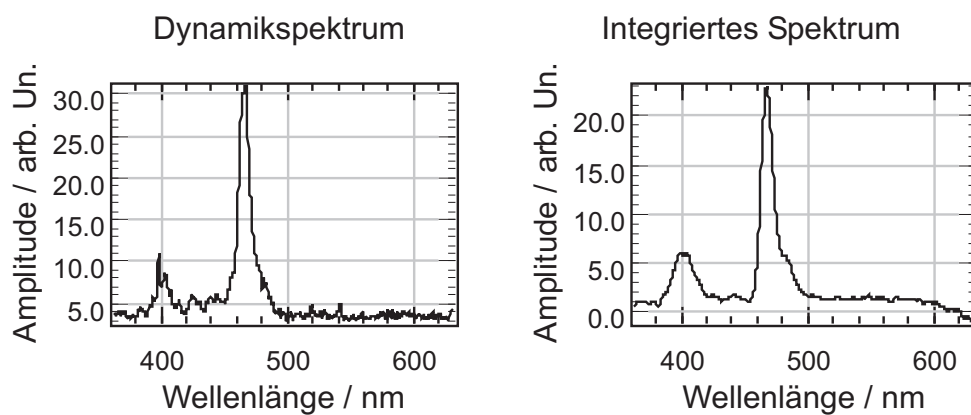


Abbildung 10.9: Spektren der Probe mit 12 min dicker Tieftemperaturschicht

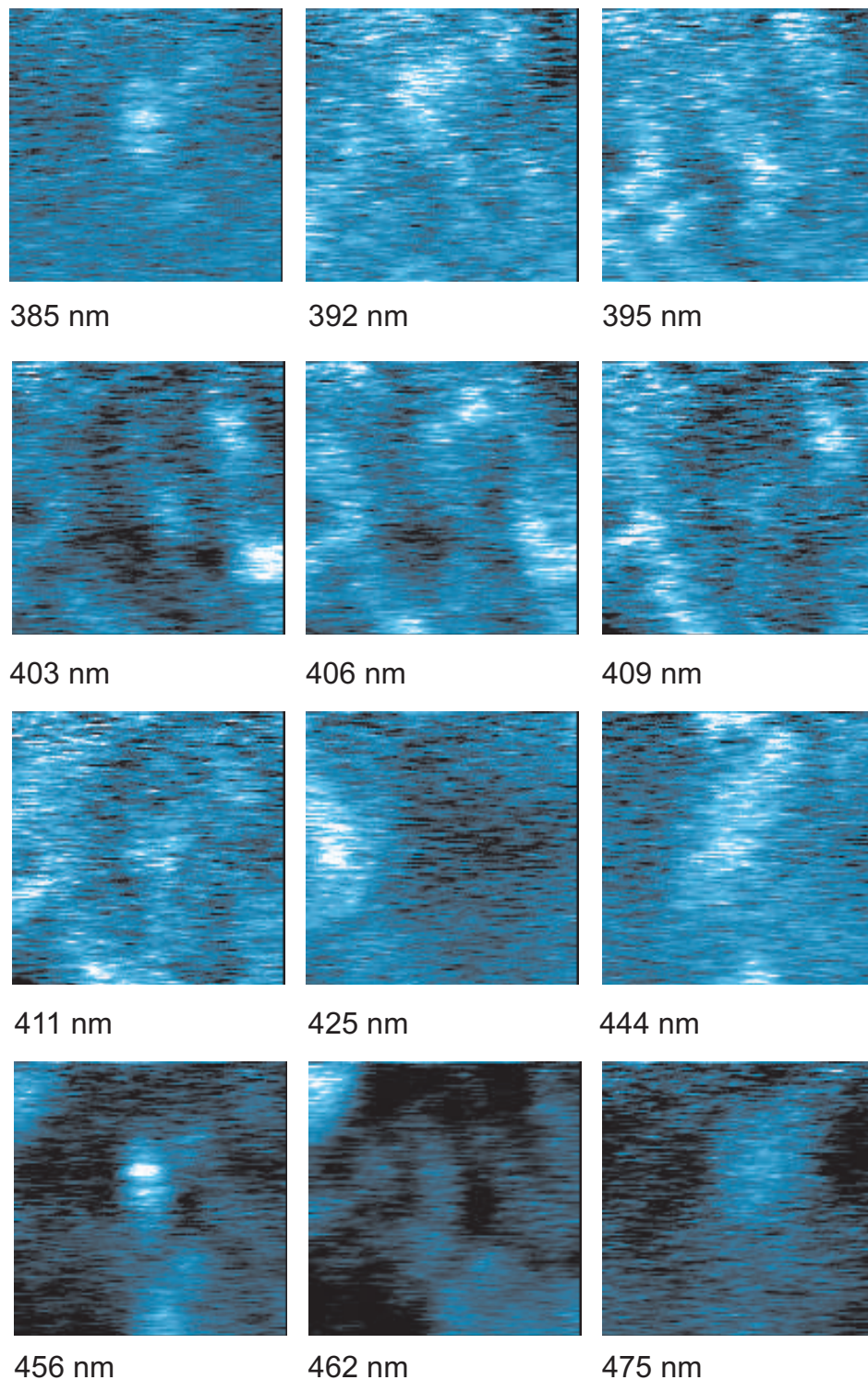


Abbildung 10.10: Intensitäten der Probe mit 12 min dicker Tieftemperaturschicht. Die Kantenlänge der Bilder beträgt in diesem Fall nur 2 μm .

chen kurzwelligen Emissionen sind nun relativ starke, aber immer noch sehr lokal begrenzte Emissionen geworden. Diese lokal begrenzten Emissionen sind nun sogar im Intensitätsspektrum erkennbar und bilden einen zweiten Emissionspeak bei etwa 400 nm. Dieser Peak ist etwas breiter als der Hauptintensitätspeak und setzt sich aus einer Vielzahl von Einzelemissionen zusammen, wie aus der Vielzahl der Intensitätsbilder zu erkennen ist.

Was kann man nun aus diesen Messungen lernen? Zunächst zur Probe mit der dünnsten Tieftemperaturschicht: Wie die Quantenausbeutemessungen ergaben, besitzt diese Probe auch bei einer schon relativ dünnen Tieftemperaturschicht eine gute Quantenausbeute. Im Gegensatz zu den anderen Proben sind hier keine Andeutungen auf kurzwellige Emissionen vorhanden, die mit einer eventuellen Energiebarriere um die Defekte zu tun haben. Die gute Quantenausbeute bedingt jedoch das Vorhandensein einer derartigen Barriere. Mit zunehmender Dicke der Tieftemperaturschicht tauchen auch kürzerwellige Emissionen im Wellenlängenbereich von 400 nm auf. Dies entspricht dem energetischen Abstand, den eine Barriere um die Defekte haben muss. Etwas ähnliches haben wir auch schon in Kapitel 9.5 beobachtet und als mögliche Facettenlumineszenz gedeutet. Diese Messreihe bestätigt unsere Annahme, dass es sich bei dieser Lumineszenz um Facettenlumineszenz handelt, da die Intensität mit dicker werdender Tieftemperaturschicht, d.h. mit größer werdenden V-Defekt-Facetten zunimmt. Das Verschwinden der Emission bei geringerer Tieftemperaturschichtdicke deutet darauf hin, dass die Barrierendicke bei dünner Tieftemperaturschicht unterhalb der Diffusionslänge der Ladungsträger liegt und somit keine strahlende Rekombination in der Barriere mehr zu beobachten ist.

Ein weiterer Effekt ist an dieser Messreihe zu beobachten: eine Rotverschiebung der Hauptemission bei dickerer Tieftemperaturschicht. Bereits an den Messungen an den ELOG-Strukturen haben wir den Effekt beobachtet, dass es teilweise zu einer verkleinerten Bandlücke an Störungen des Kristalls, z.B. an Facettenrändern, kommt. Erreichen die Kristallstörungen eine Dichte, dass deren Abstand in der Größenordnung der Diffusionslänge der Ladungsträger liegt, kommt es zu einer Rotverschiebung der Hauptemission, da sich die Ladungsträger an diesen Orten sammeln und mit höherer Wahrscheinlichkeit dort rekombinieren. Die Rotverschiebung liegt in der Größenordnung von etwa 200 meV. Dies wäre eine Möglichkeit für das Auftreten der noch nicht zugeordneten Energiebarriere, die einen relativ kleinen Faktor in der Fitformel besitzt.

Dieses Kapitel liefert zusammenfassend gesagt die folgenden Erkenntnisse: Bereits eine dünne Tieftemperaturschicht sorgt für einen starken Anstieg der Quantenausbeute. Bei dickerer Tieftemperaturschicht und tiefen Temperaturen kann vereinzelte Barrierenlumineszenz beobachtet werden, bei höheren Temperaturen bzw. dünnerer Tieftemperaturschicht ist diese nicht mehr sichtbar. Diese Beobachtungen sind ein direkter Hinweis darauf, dass der zuvor beschriebene Mechanismus der Defektinaktivierung durch V-Defekte in der Tat existiert.

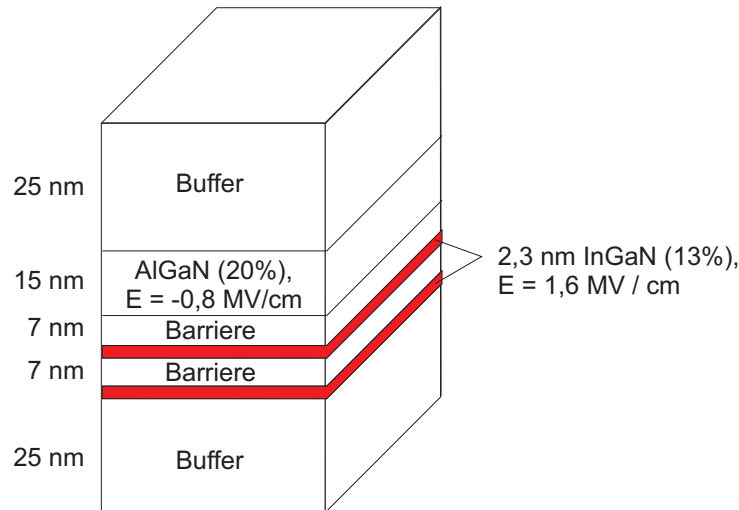


Abbildung 10.11: Schichtstruktur der simulierten Probe

Parameter	Wert
Temperatur T	290 K
Dielektrizitätskonstante ϵ_r	9.5
Bandgap $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ $E_{\text{Gap,GaN}}$	$(3.42 - 3.93 x) \text{ eV}$
Effektive Elektronenmasse	$0,21 \cdot m_e$
Effektive Löchermasse	$2,0 \cdot m_e$
Diskontinuitätsverteilung GaN-InGaIn-Übergang	$\Delta E_c / \Delta E_v = 30\% / 70\%$
Leitungsbanddiskontinuität $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	$E_{\text{Gap,GaN}} + 2.0x$
Valenzbanddiskontinuität $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$	$-0.7x$
Elektronenhintergrundkonzentration	$1 \cdot 10^{17} / \text{cm}^3$
Intrinsische Ladungsträgerkonzentration	$1.8 \cdot 10^{-11} / \text{cm}^3$

Tabelle 10.2: Simulationsparameter nach [44, 139, 140, 47, 133, 45, 134] (siehe Abschnitt 9.2.1 auf Seite 102ff)

10.4 Können V-Defekte eine effektive Barriere sein?

Zum Schluss wollen wir die Barrierenwirkung der V-Defekte noch durch eine kleine Simulation überprüfen. Dazu müssen wir noch ein wenig genauer rechnen als in Abschnitt 9.2.1 und nehmen den Leitungs- und Valenzbandverlauf der „realen“ Halbleiterstruktur mit AlGaIn Barriere, Quantenfilmen und den dazugehörigen Feldern als Ausgangspunkt. Die eigentliche Rechnung wird mit dem in Anhang A dargestellten Verfahren durchgeführt.

10.4.1 Simulation

Abbildung 10.11 zeigt den Aufbau der simulierten Struktur. Die für die Berechnung verwendeten Parameter zeigt Tabelle 10.2. Das Vorzeichen der im folgenden angegebenen Lochzustände ist so gewählt, dass eine Vergrößerung des Wertes eine größere Bandlücke bedeutet. Die selbstkonsistente Lösung von Schrödinger- und Poissongleichung liefert den in Abbildung 10.12 dargestellten Verlauf von Leitungs- und Valenzband. Die berechneten Wellenfunktionen (Quadrat) zeigt Abbildung 10.13, die resultierenden Energien zeigt Tabelle 10.3. Für die Simu-

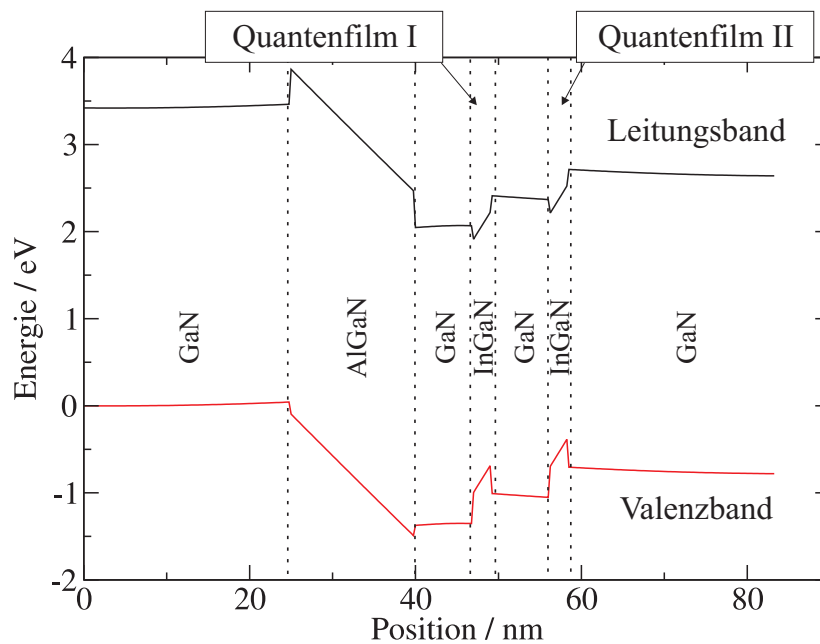


Abbildung 10.12: Bandstruktur nach der Simulation

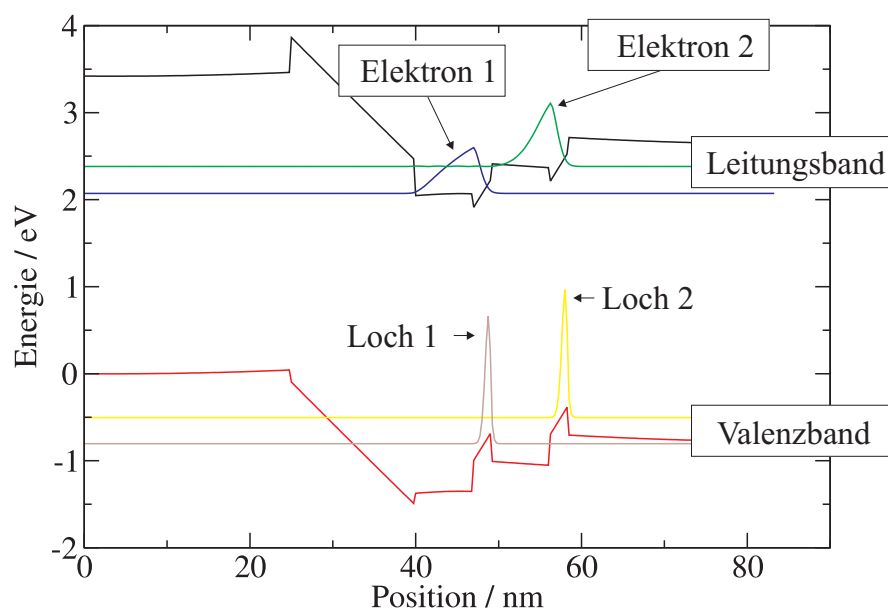


Abbildung 10.13: Bandstruktur mit Wellenfunktionen

Parameter	Quantenfilm I	Quantenfilm II
Energie des Elektronengrundzustandes / eV	2.07	2.38
Energie des Lochgrundzustandes / eV	-0.80	-0.50
Differenz zwischen Elektronen- und Lochgrundzuständen / eV	2.89	2.88
Emissionswellenlänge / nm	429.8	431.0
Überlapp	0.26	0.32

Tabelle 10.3: Ergebnisse der Quantenfilmsimulation

Parameter	Quantenfilm I	Quantenfilm II
Energie des Elektronengrundzustandes / eV	3.08 (koppeln)	
Energie des Lochgrundzustandes / eV	-0.16	-0.14
Differenz zwischen Elektronen- und Lochgrundzuständen / eV	3.24	3.22
Emissionswellenlänge / nm	382.3	385.0
Überlapp	0.57	0.55

Tabelle 10.4: Ergebnisse der Simulation der Facetten-Quantenfilme

lation reichte eine Punktdichte von 3 pro nm, eine weitere Steigerung änderte die Energien nur noch in der Größenordnung 0,001 eV.

Die geringe Ladungsträgerkonzentration führt nur zu geringen Verformungen des Bandverlaufs. Die Emissionsenergien beider Quantenfilme sind nahezu gleich, wegen der Nähe der AlGa_N-Barriere emittiert der Quantenfilm I ein wenig kurzwelliger. Die Cross-Quantenfilme-Emissionen sollten wegen eines sehr kleinen Überlapps nicht zu sehen sein. Vergleicht man die Emissionswellenlängen mit den gemessenen Wellenlängen aus Kapitel 10, so stimmen diese relativ gut überein, und zwar umso besser, je dünner die Tieftemperaturschicht ist. Bemerkenswert ist, dass bei beiden Quantenfilmen das Maximum der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in den Barrieren liegt. Die Löcher sind aufgrund der großen effektiven Masse sehr viel besser in den Potentialmaxima des Valenzbandes lokalisiert.

Kommen wir nun zur V-Defekt-Facette. Wie wir in Kapitel 9.4 gesehen haben, verringert sich das senkrecht zu den Quantenfilmen stehende elektrische Feld etwa um den Faktor 4, d.h. es verringert sich nicht ganz so stark wie es durch ein reines Sinusgesetz zu erwarten wäre (Faktor von etwa 4.5). Wie aus der TEM-Aufnahme der Probe BS111 (Abbildung 9.12 auf Seite 113) zu erkennen ist, schrumpfen Quantenfilm- und Barrierendicken in den Facetten etwa um den Faktor 5. Dies schauen wir uns nun in der Simulation an. Abbildung 10.14 zeigt Leitungsband und Valenzband einer derartigen Struktur. Aufgrund der schmalen Quantenfilme wurde hier ein Gitterabstand von 8 Punkten pro nm verwendet. Die Wellenfunktion des niedrigsten gebundenen Elektronenzustands reicht über beide Quantenfilme, d.h. bezüglich der Elektronen sind die Quantenfilme gekoppelt. Die Energiedifferenzen zwischen Elektronen- und Lochgrundzustand sind mit 3.24 bzw. 3.22 eV etwa 350 meV größer als bei den Quantenfilmen normaler Dicke.

Vergleicht man die beiden Ergebnisse, so wirken die V-Defekt-Facetten in der Tat als Ladungsträgerbarriere. Die durch die V-Defekte verursachte Barriere liegt in der selben Größenordnung wie das Confinement der Quantenfilme. Insofern ist nicht auszuschließen, dass die bei den temperaturabhängigen Photolumineszenzmessungen ermittelten größten Aktivierungsenergien die Überwindung der V-Defekt-Barrieren kennzeichnen und nicht eine Anregung in die Quantenfilmbanden.

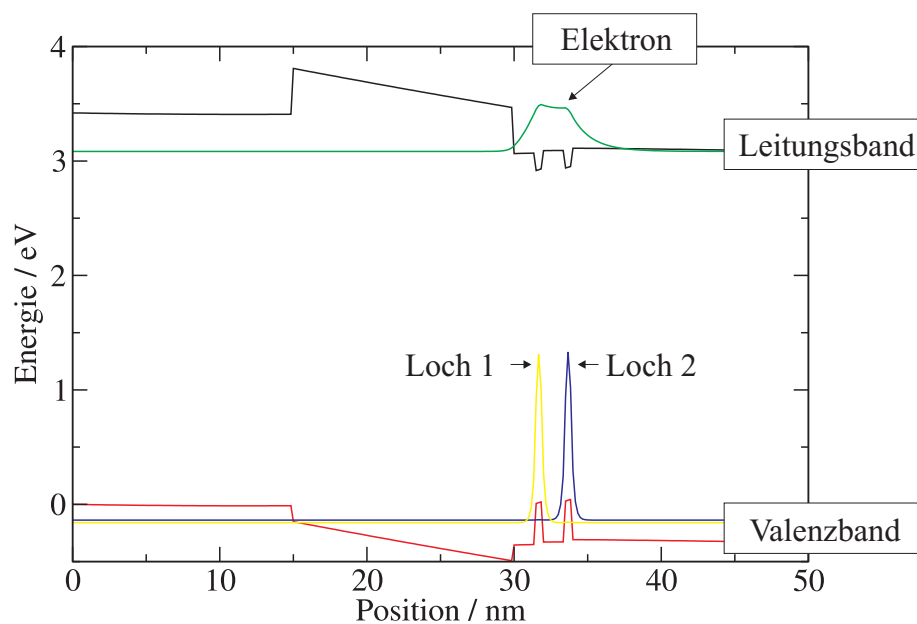


Abbildung 10.14: Bandstruktur bei Facetten-Quantenfilmen mit Wellenfunktionen

Interessant ist in dieser Beziehung noch, was bei höheren Anregungsleistungen geschieht. Deshalb wurden beide Simulationen noch einmal für eine hohe Anregungsleistung mit einer Generation von $2 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ Ladungsträgern gerechnet. Die externe Generation wird hier derart simuliert, dass die Gesamtzahl der vorhandenen Ladungsträger erhöht wird. Dies ist relativ ähnlich einer Erhöhung der Dotierung, mit dem Unterschied, dass bei durch Dotierung eingebrachten Ladungsträgern die verbliebenen ionisierten Donatoren bzw. Akzeptoren ein elektrisches Gegenfeld aufbauen. Die Folgen sind jedoch ähnlich: Beides resultiert in einer stärkeren Abschirmung der vorhandenen elektrischen Felder.

Bei einer derartigen Rechnung mit extern generierten Ladungsträgern muss man jedoch aufgrund der hier verwendeten Methode sehr aufpassen: Im realen Fall werden die Ladungsträger im Bereich der Quantenfilme generiert und bleiben während ihrer Lebensdauer größtenteils im Quantenfilm. In unserer Simulation werden aber keine Übergangswahrscheinlichkeiten berücksichtigt, die Ladungsträger werden einfach den energetisch günstigsten Zuständen zugeordnet. Bei einer AlGaIn-Barriere von 15 nm befindet sich der energetisch günstigste Zustand für Löcher, wie z.B. aus Abbildung 10.13 erkennbar, ausserhalb des Quantenfilmbereichs jenseits der AlGaIn-Barriere. Dort können die im realen Fall generierten Ladungsträger während ihrer Lebensdauer nicht hingelangen. Um dieses Problem zu umgehen, wurde die AlGaIn-Barriere mit einer Breite von 8 nm so dünn gewählt, dass die energetisch günstigsten Lochzustände im Quantenfilmbereich lagen.

Abbildung 10.15 zeigt den Bandverlauf und die Wellenfunktionen bei hoher Anregungsleistung. Der größte Unterschied zu niedrigerer Anregungsleistung ist der, dass sich nun das Confinement der beiden Quantenfilme unterscheidet: Während die Elektronenwellenfunktion von Quantenfilm I sich immer noch größtenteils in der Barriere befindet, hat sich das Confinement für den Quantenfilm II verbessert. Erkennbar wird dies an einem größeren Überlapp des

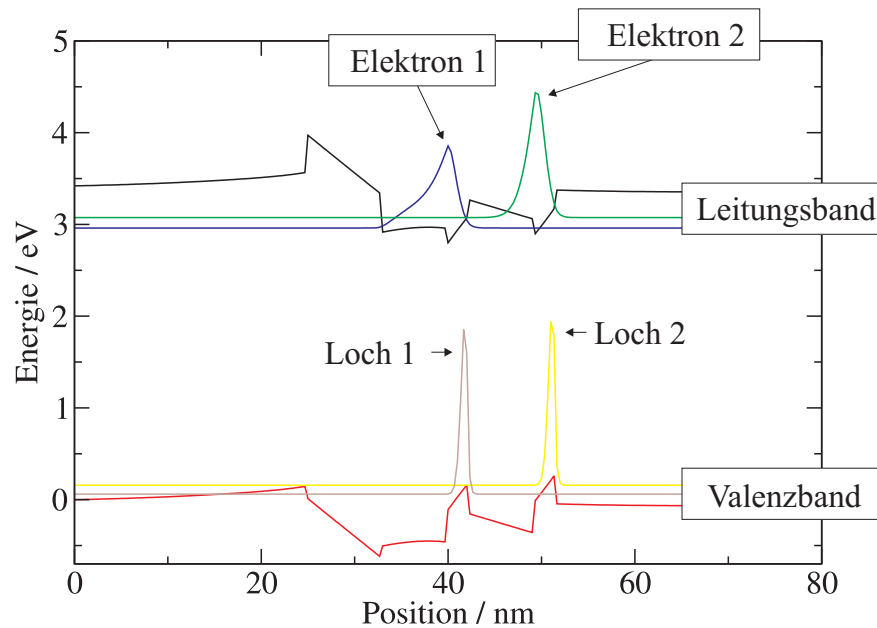


Abbildung 10.15: Bandstruktur mit Wellenfunktionen bei hoher Anregungsleistung

Parameter	Quantenfilm I	Quantenfilm II
Differenz zwischen Elektronen- und Lochgrundzuständen / eV	2.90	2.92
Emissionswellenlänge / nm	427.5	425.1
Überlapp	0.33	0.44

Tabelle 10.5: Ergebnisse der Quantenfilmsimulation bei hoher Anregungsleistung

Parameter	Quantenfilm I	Quantenfilm II
Differenz zwischen Elektronen- und Lochgrundzuständen / eV	3.25	3.23
Emissionswellenlänge / nm	381.9	384.2
Überlapp	0.57	0.59

Tabelle 10.6: Ergebnisse der Simulation der Facetten-Quantenfilme, hohe Anregungsleistung

Quantenfilms II im Vergleich zur Rechnung bei niedriger Anregungsleistung. Ebenfalls wird die Differenz in der Emissionswellenlänge zwischen den beiden Quantenfilmen bei zunehmender Ladungsträgerzahl größer und ist mit 2,4 nm etwa doppelt so groß wie im Fall niedrigerer Anregungsleistung.

Im Fall der Facetten-Quantenfilme ändert sich bei höherer Ladungsträgerdichte nur sehr wenig (siehe Tabelle 10.6), die Bandverläufe bei höherer Anregungsleistung werden deshalb hier nicht dargestellt. Da die V-Defektfacetten in horizontaler Richtung als Barriere wirken, sollten sich hier bei externer Generation sowieso keine Ladungsträger ansammeln.

Würden wir bei der Rechnung zusätzlich noch die Dotierung berücksichtigen, sollten sich die durch Vergleich zwischen niedriger und hoher Anregungsleistung sichtbaren Tendenzen noch verstärken. Da die Bandlücke der Facetten-Quantenfilme relativ unabhängig ist von der Ladungsträgerkonzentration, wird sich die Barrierenwirkung bei starker Zunahme der Ladungsträgerdichte leicht verringern, da die effektive Bandlücke der horizontalen Quantenfilme größer wird. Aufgrund der großen Bandlückendifferenz zwischen horizontalen und Facetten-Quantenfilmen sollte dies keinen starken Einfluss auf die Emissionsintensität haben und im gleichen Bereich liegen wie der Confinement-Verlust der Quantenfilme bei Verringerung der Emissionswellenlänge.

Bei der in diesem Abschnitt durchgeführten Rechnung wurde von der gleichen Indium-Konzentration in horizontalen und Facetten-Quantenfilmen ausgegangen. Bereits diese Annahme führte zu Bandlücken der Facetten-Quantenfilme, die den Wellenlängen der bei Proben mit großen V-Defekten beobachteten Barrierenemission entsprechen. An den Wellenfunktionen der Facetten-Quantenfilme erkennt man ebenfalls, dass der QCSE hier keinen Einfluss auf die effektive Bandlücke hat. Die Quantenfilme sind dazu zu schmal. Die Erhöhung der Quantisierungsenergie scheint somit die einzige wesentliche Ursache der vergrößerten Bandlücke der Facetten-Quantenfilme zu sein. Sogar eine leicht erhöhte Indium-Konzentration in den Facettenquantenfilmen wäre denkbar, ohne dass die Barrierenwirkung verloren ginge.

In diesem Kapitel wurde gezielt der Einfluss der V-Defekte auf die Lumineszenz und die interne Quantenausbeute von InGaN-Multiquantenfilm-Strukturen untersucht. Dabei ergaben sich folgende Zusammenhänge:

1. Der Einbau einer Tieftemperaturschicht zur Vergrößerung bzw. Erzeugung von V-Defekten führt zu einem wesentlichen Anstieg der Quantenausbeute.
2. Eine Vergrößerung der V-Defekte über das Optimum bezüglich der Quantenausbeute hinaus führt zu einem vermehrten Auftreten von Barrierenlumineszenz.
3. Der Vergleich von Valenz- und Leitungsbandverläufen der Quantenfilme an V-Defektfacetten mit denen der horizontalen Quantenfilme ergibt eine ausreichende Barrierenwirkung der Facetten-Quantenfilme. Die rechnerisch ermittelte Barrierenhöhe liegt bei etwa 350 meV.

Kapitel 11

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte ein Mechanismus identifiziert werden, der für die Defektinaktivität in InGaN-basierten Multiquantenfilmstrukturen verantwortlich ist. Die folgenden Zusammenhänge wurden aufgezeigt:

- Das GaN-Wachstum bei tiefen Temperaturen führt zur Ausbildung sogenannter V-Defekte an Stellen von Kristallfehlern.
- Auf den Facetten der V-Defekte ist die Wachstumsgeschwindigkeit stark reduziert. An diesen Stellen entstehen Quantenfilme reduzierter Dicke.
- Es wurden gezielt verkippte Quantenfilme verschiedener Orientierung hergestellt. Mittels optischer Nahfeldspektroskopie konnte gezeigt werden, dass derartige Quantenfilme eine stark vergrößerte Bandlücke aufweisen. Als Ursachen für die vergrößerte Bandlücke kommen eine erhöhte Quantisierungsenergie, ein reduziertes piezoelektrisches Feld sowie ein reduzierter Indiumeinbau in Frage.

V-Defekte stellen somit einen denkbaren Mechanismus dar, der zu einer Defektinaktivierung führen kann: Die auf den V-Defektfacetten befindlichen Quantenfilme sollten ebenfalls eine stark vergrößerte Bandlücke aufweisen und eine elektronische Barriere um Kristallfehler herum bilden.

- Mittels einer Tieftemperaturschicht unterhalb der Quantenfilme kann die Größe der V-Defekte und damit die Ausbildung von Facetten-Quantenfilmen gezielt gesteuert werden. Die nahfeldspektroskopische Untersuchung von Quantenfilmstrukturen, die auf einer Unterlage mit großen V-Defekten gewachsen wurden, zeigte das Auftreten sehr schmalbandiger Emissionen etwa 300 meV oberhalb der eigentlichen Quantenfilmemission. Bei Proben ohne Tieftemperaturschicht, d.h. nahezu nicht vorhandenen V-Defekten, sind derartige Emissionen nicht zu beobachten. Das lässt darauf schließen, dass es sich bei den kurzwelligen Emissionen um Lumineszenz der Facetten-Quantenfilme handelt.
- Der rechnerische Vergleich der Bandverläufe zwischen Facetten-Quantenfilmen und planar gewachsenen Quantenfilmen führte zu der Erkenntnis, dass die Facetten-Quantenfilme aufgrund einer erhöhten Quantisierungsenergie eine Ladungsträgerbarriere von etwa 350 meV darstellen sollten. Dies stimmt mit den Wellenlängen der schmalbandigen, kurzwelligen Emissionen überein, die bei Proben mit künstlich vergrößerten V-Defekten beobachtet wurden.

- Der Einbau bereits einer dünnen Tieftemperaturschicht führt zu einem starken Anstieg der Quantenausbeute bei Raumtemperatur. Die Lumineszenz ohne Tieftemperaturschicht gewachsener Proben mit 1 bis 2 Quantenfilmen fällt bei Temperaturen über 100 - 150 K stark ab. Da Quantenfilme und Barrieren selbst als Tieftemperaturschicht wirken, kann die Quantenausbeute auch einfach durch das Wachstum vieler Quantenfilme erhöht werden.

Abschliessend müssen wir uns die Frage stellen, wie wahrscheinlich es ist, dass trotz dieser Erkenntnisse V-Defekte nichts mit der Defektinaktivierung in InGaN-Quantenfilmen zu tun haben.

Anhand des TEM-Bildes 9.12 kann relativ sicher angenommen werden, dass an den Facetten der V-Defekte entweder sehr dünne oder gar keine Quantenfilme vorhanden sind. Für den Fall, dass V-Defekte nichts mit der Defektinaktivierung zu tun haben, würde ihre Fläche somit einfach die strahlende Fläche reduzieren, die Lichtausbeute würde proportional zum Flächenanteil ohne V-Defekte sein. Man könnte sich nun noch vorstellen, dass eine Vergrößerung der V-Defekte zu einem größeren Indium-Überschuss in den umliegenden Regionen führt, was eine stärkere Lokalisation der Ladungsträger bewirkt. In der Tat wurde ja eine stärkere Rotverschiebung der Hauptemission bei Vergrößerung der V-Defekte beobachtet. In diesem Fall müsste jedoch eine starke Verschiebung der Hauptemission auftreten, wenn man die Emissionen von Proben ohne Tieftemperaturschicht und mit relativ dünner Tieftemperaturschicht vergleicht. Proben mit dünner Tieftemperaturschicht weisen ja schon eine hohe Quantenausbeute auf, die Defektinaktivierung muss also schon aktiv sein. Eine derartige Verschiebung wird jedoch nicht beobachtet. Insofern ist es sehr unwahrscheinlich, dass trotz der Messergebnisse die Defektinaktivierung nichts mit den V-Defekten zu tun hat.

Es ist davon auszugehen, dass all diejenigen, die InGaN-LEDs mit guter Quantenausbeute herstellen, sich diesen Effekt zunutze machen, eventuell auch ohne es wirklich zu verstehen oder realisiert zu haben. Dies ist möglich, da V-Defekte automatisch beim Wachstum einer genügend großen Anzahl von Quantenfilmen übereinander auftreten und somit eine Optimierung des Wachstumsprozesses auf hohe Lichtausbeute auch ohne Kenntnis dieses Effektes zu einer Struktur führt, in der V-Defekte vorhanden sind. Dies impliziert allerdings, dass all diejenigen, die TEM-Untersuchungen an Strukturen mit InGaN-Quantenfilmen durchgeführt haben und keine V-Defekte fanden, diese Untersuchungen an Strukturen mit geringer Quantenausbeute, an Laserstrukturen, die auf gänzlich andere Gesichtspunkte optimiert wurden, oder an defektreduziertem ELOG-Material durchgeführt haben.

Mit diesem Verständnis ist es wahrscheinlich, auch GaN/AlGaN-LEDs, die unterhalb von 380 nm emittieren, ohne defektreduzierten Unterbau herstellen zu können. GaN-Quantenfilme auf V-Defektfacetten sollten ebenfalls durch die reduzierte Wachstumsgeschwindigkeit dünner werden und somit eine Ladungsträgerbarriere darstellen. Die Realisierung derartiger Strukturen würde die beste Bestätigung des hier gefundenen Mechanismus sein und zugleich einen grossen Fortschritt darstellen.

Derzeit sind kostengünstige UV-LEDs derzeit nur bis zu Wellenlängen von etwa 380 nm erhältlich. Mittels reiner GaN/AlGaN-Quantenfilme ist die Herstellung weit kürzerwelligerer UV-Emitter möglich, derzeit allerdings nur auf sehr teurem, defektreduziertem Material. Durch eine Defektinaktivierung könnten die Kosten für die Herstellung von UV-LEDs stark gesenkt werden, die mittels Fluoreszenzkonverter auch für die Erzeugung von weissem Licht verwendet werden können, mit dem Vorteil einer besseren Einstellbarkeit des Emissionsspektrums.

Anhang A

Erweiterte Verfahren

A.1 Numerische Lösung der Poissongleichung

Die Poissongleichung hat folgende Form:

$$\frac{d}{dx} \left(\epsilon_r(x) \frac{d}{dx} \right) \phi(x) = \frac{-q(N_D(x) - N_A(x) - n(x) + d(x))}{\epsilon_0} \quad (\text{A.1})$$

Dabei ist ϵ_r die Dielektrizitätskonstante des Materials, $\phi(x)$, das Potential (in V) am Ort x , q die Elektronenladung, $N_D(x)$ und $N_A(x)$ die Donatoren- bzw. Akzeptorendichte (in $1/m^3$), $n(x)$ und $d(x)$ die Ladungsträgerverteilung (in $1/m^3$) und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante.

In unserem vereinfachten Fall gehen wir davon aus, dass sich die Dielektrizitätskonstante des Materials nicht grossartig ändert, so dass sie unabhängig von x wird. Dadurch erhalten wir folgende einfache Form:

$$\frac{d^2}{dx^2} \phi(x) = \frac{-q(N_D(x) - N_A(x) - n(x) + d(x))}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad (\text{A.2})$$

Die Lösung dieser Gleichung ist relativ einfach: Man kann sie wie die Schrödingergleichung in Abschnitt 9.2.1 wieder nach der Vorschrift $d\phi(x)/dx = (\phi_i - \phi_{i-1})/h$ diskretisieren, erhält dann auf der linken Seite eine tridiagonale Matrix mit dem Wert „1“ auf den Nebendiagonalen und „-2“ auf den Hauptdiagonalen. Diese Matrix kann man invertieren und an die als Vektor geschriebene rechte Seite heranmultiplizieren. Man erhält sofort das Potential als Ergebnis. Da die Matrix tridiagonal ist, erfordert das Invertieren und Heranmultiplizieren nur $O(n)$ Rechenschritte.

Alternativ können wir die rechte Seite auch einfach zweimal integrieren. Wir erhalten dann:

$$\phi(x) + c_1 + c_2 x = \int_0^x \int_0^{x'} \frac{-q(N_D(x'') - N_A(x'') - n(x'') + d(x''))}{\epsilon_r \epsilon_0} dx'' dx' \quad (\text{A.3})$$

In unserem diskreten Fall wird daraus, wenn h der Punktabstand ist und $i_{max} h = x_{max}$ der gesamte betrachtete Bereich:

$$\phi_i + c_1 + c'_2 i = h^2 \sum_{i'=0}^i \sum_{j=0}^{i'} \frac{-q(N_{Dj} - N_{Aj} - n_j + d_j)}{\epsilon_r \epsilon_0} \quad i = 0 \dots i_{max} \quad (\text{A.4})$$

Wenn man jetzt noch die Randbedingung $\phi_0 = 0$ V und $\phi_{i_{max}} = 0$ V einführt (bzw. beliebige andere Spannungen an den Rändern), lassen sich die Konstanten c_1 und c'_2 bestimmen. Man muss hierbei zusätzlich noch aufpassen, dass das berechnete Potential nicht durch die Integration um eine Stützstelle verschoben ist.

A.2 Selbstkonsistente Lösung von Schrödinger- und Poisson-gleichung

Um Schrödingergleichung und Poissongleichung selbstkonsistent zu lösen, müssen wir aus den Wellenfunktionen, die die Schrödingergleichung liefert, die Ladungsträgerdichten berechnen, die Poissongleichung lösen und aus dem erhaltenen Potential wieder neue Bandverläufe als Input für die Schrödingergleichung berechnen. Dies tun wir dann immer im Wechsel, bis sich nichts mehr verändert. Da der Zusammenhang zwischen Wellenfunktionen und Bandverläufen nichtlinear ist, lässt sich das Problem nur mit einem iterativen Prozess lösen. Zunächst schauen wir uns die Berechnung der Ladungsträgerdichten aus den Wellenfunktionen an. Die Anzahl der Elektronen in einem Zustand erhält man durch Integration über Fermiverteilung mal Zustandsdichte:

$$n_k = \frac{m_{\text{eff}}}{\pi \hbar^2} \int_{E_k}^{\infty} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} dE \quad (\text{A.5})$$

Hierbei sind m_{eff} die effektive Elektronenmasse, E_k der k te Energieeigenwert des Zustandes, E_F die Fermienergie und T die Temperatur.

Das ganze Problem wird wesentlich einfacher, wenn wir als Näherung der Fermiverteilung die Boltzmannverteilung verwenden. Wir erhalten dann:

$$\begin{aligned} n_k &\approx c_1 \frac{m_{\text{eff}}}{\pi \hbar^2} \int_{E_k}^{\infty} \exp\left(\frac{-(E - E_F)}{k_B T}\right) dE \\ &= c_2 \int_{E_k}^{\infty} \exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) dE \\ &= c_3 \exp\left(\frac{-E_k}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

$c_1 \dots c_3$ seien hierbei Konstanten. Das Integral vereinfacht sich in diesem Fall zu einer e-Funktion. Die Konstante lässt sich im Nachhinein über die Normierung, dass die Gesamtzahl der vorhandenen Ladungsträger auf die vorhandenen Zustände aufgeteilt werden muss, berechnen. Vernachlässigt wird bei dieser Rechnung die Änderung der effektiven Masse mit der Energie.

Um dann die Anzahl der Ladungsträger an jedem Ort zu erhalten, integrieren wir numerisch über das Skalarprodukt der Wellenfunktionen¹:

$$n(x) = \sum_{k=1}^{k_{\text{max}}} \psi_k^*(x) \psi_k(x) n_k \quad (\text{A.7})$$

bzw.

$$n_i = \sum_{k=1}^{k_{\text{max}}} \psi_i^2 n_k \quad (\text{A.8})$$

Für den Fall vollständiger Ionisierung der Donatoren, was wir hier voraussetzen wollen, erhalten wir als Normierungsbedingung (gleich für den diskreten Fall):

$$\sum_i N_{Di} = \sum_i n_i \quad (\text{A.9})$$

¹Um extern generierte Ladungsträger, beispielsweise durch Anregung mit einem Laser, mit zu erfassen, können diese an dieser Stelle zu den thermisch generierten Ladungsträgern hinzuaddiert werden. Zu beachten ist dabei jedoch, dass die hier dargestellte zeitunabhängige und lebensdauerunabhängige Lösung nur dann der Realität entspricht, wenn der Ort der Generation auch mit dem energetisch günstigsten Ort zusammenfällt.

Analog wird mit den Löchern verfahren.

Nun kann die Poissonsgleichung gelöst werden. Mit dem so berechneten elektrischen Potential (in V) erhalten wir einen neuen Potentialverlauf (in J bzw. eV) als Eingabe für eine neue Berechnung der Schrödingergleichung:

$$V_{Elektron,neu_i} = -q\phi_i + E_{c,orig_i} \quad (A.10)$$

$E_{c,orig}$ steht hierbei für den Leitungsbandverlauf, wie er aus den Bandlücken bzw. Leitungsbanddiskontinuitäten und den piezoelektrischen Feldern resultiert. $V_{Elektron,neu}$ steht hierbei für die durch die Elektronen verursachte Bandverschiebung. Für die neue Iteration müssen die Bandverschiebungen von Elektronen und Löchern addiert (bzw. subtrahiert je nach Vorzeichen- definition) werden.

Für den Verlauf der Berechnung hat sich gezeigt, dass das Verfahren oft nicht konvergiert, wenn immer die volle Korrektur durch das Potential in die nächste Iteration mit eingeht. Es empfiehlt sich daher, die Potentiale $V_{Elektron,Iter}$ und $V_{Löcher,Iter}$ aus der Konvexkombination mit dem Korrekturfaktor f zwischem neuem und altem Potentialverlauf zu berechnen:

$$V_{Elektron,Iter} = f V_{Elektron,neu} + (1 - f) V_{Elektron,alt} \quad (A.11)$$

(analog für die Löcher)

Bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen kann es nötig sein, diesen Faktor auf etwa 0,01 zu verringern, um eine Konvergenz zu erreichen. Bei niedrigen Ladungsträgerkonzentrationen kann man diesen Faktor bei 1 belassen.

Zusätzlich gibt es eine Möglichkeit, die Konvergenz zu verbessern: Man sucht sich einen besseren Startwert für das Potential. Analog zu Gleichung A.6 können wir einen Schätzwert für die Ladungsträgerverteilung berechnen, in dem wir an Stelle von E_k den Bandverlauf einsetzen. Mit diesem Schätzwert für die Ladungsträgerverteilung kann die Poissonsgleichung gelöst werden und man erhält einen ähnlichen Potentialverlauf wie nach der ersten Iteration der Schrödingergleichung. Die bringt zunächst keinen Vorteil, ist doch der Potentialverlauf nach der ersten Poisson-Schrödinger-Iteration besser berechnet. Allerdings kann man dieses Problem ebenfalls selbstkonsistent lösen:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) &= \frac{-q(N_D(x) - n_{Schätz}(x))}{\epsilon_r \epsilon_0} \\ &= \frac{-q \left(N_D(x) - c \exp \left(\frac{-(\phi(x) + E_c(x))}{kT} \right) \right)}{\epsilon_r \epsilon_0} \end{aligned} \quad (A.12)$$

c ist hier wieder eine Normierungskonstante. Diese partielle Differenzialgleichung kann z.B. nach Linearisierung mit dem Newton-Verfahren gelöst werden. Man erhält dadurch einen optimalen Startwert für das Potential ϕ . Genau dies wollen wir nun tun.

Zunächst wird die Gleichung wie gewohnt diskretisiert, h sei wieder die Schrittweite und i der über alle Stützstellen ($1 \dots N$) laufende Index:

$$\begin{aligned} \frac{\phi_{i-1} - 2\phi_i + \phi_{i+1}}{h^2} &= \frac{-q \left(N_{D,i} - c \exp \left(\frac{-(\phi_i + E_{c,i})}{kT} \right) \right)}{\epsilon_r \epsilon_0} \\ \Leftrightarrow \frac{\phi_{i-1} - 2\phi_i + \phi_{i+1}}{h^2} - \frac{-q \left(N_{D,i} - c \exp \left(\frac{-(\phi_i + E_{c,i})}{kT} \right) \right)}{\epsilon_r \epsilon_0} &= 0 \\ \Leftrightarrow f_i(\Phi) &= 0 \end{aligned} \quad (A.13)$$

Für die Linearisierung nehmen wir uns nun einen konkreten Startvektor Φ mit den Elementen $\phi_1 \dots \phi_N$. Wir suchen die Korrektur $\Delta\Phi$ (mit den Elementen $\delta\phi_1 \dots \delta\phi_N$) des Startwertes, der zur Lösung $f_i(\Phi_0 + \Delta\Phi) = 0$ führen soll. Dazu schreiben wir die ersten zwei Terme der Taylor-Reihe von f_i hin:

$$0 = f_i(\Phi_0 + \Delta\Phi) = f_i(\Phi_0) + \underbrace{\sum_{j=1}^N \frac{\partial f_i}{\partial \phi_j}}_{\mathbf{J}_{ij}} \delta\phi_j + O(\delta\phi^2) \quad (\text{A.14})$$

Den zweiten Term können wir direkt ausrechnen:

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_{ij} \delta\phi_j = & \left(-\frac{2}{h^2} - \frac{q}{\epsilon_r \epsilon_0} \cdot \frac{c}{k T} \exp\left(\frac{-(\phi_i + E_{c,i})}{k T}\right) \right) \delta\phi_i \\ & + \frac{1}{h^2} (\delta\phi_{i-1} + \delta\phi_{i+1}) \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

Da die meisten Ableitungen in der Summe 0 sind, bleiben letztendlich nur drei Terme davon übrig. Die Jakobimatrix \mathbf{J} ist somit tridiagonal, und wir können ohne großen Aufwand eine genäherte Korrektur $\Delta\Phi_{next}$ des Startwertes Φ_0 berechnen:

$$0 = F(\Phi_0) + \mathbf{J} \Delta\Phi_{next} \quad (\text{A.16})$$

$$\Leftrightarrow \Delta\Phi_{next} = -\mathbf{J}^{-1} F(\Phi_0) \quad (\text{A.17})$$

$$\Phi_{next} = \Phi_0 + \Delta\Phi_{next} \quad (\text{A.18})$$

Auch hier ist es wieder möglich, dass die Addition der vollen Korrektur $\Delta\Phi_{next}$ zu groß ist, und man besser nur einen Bruchteil dieser Korrektur addiert:

$$\Phi_{next} = \Phi_0 + \lambda \Delta\Phi_{next} \quad 0 < \lambda \leq 1 \quad (\text{A.19})$$

Ziel dabei ist es, dass nach der Korrektur $|F(\Phi_{next})|$ kleiner geworden ist. Eine Möglichkeit ist nun, zunächst mit einem Schritt $\lambda = 1$ zu beginnen, und falls $|F(\Phi_{next})|$ größer geworden ist, λ zu reduzieren. Eine bessere Strategie verwendet die Funktion *newt* in [102].

Weitere Verbesserungen der Bandverlaufberechnung zeigt der Artikel von Snider *et al.* [141]. Hier werden unterschiedliche Gitterabstände zugelassen, so dass die Randbereiche, die eher uninteressant sind, mit größeren Gitterabständen berechnet werden können und die wichtigen Stellen mit kleinen Gitterabständen. Dadurch erreicht man eine höhere Genauigkeit an den Stellen, wo es interessant wird und kann weitestgehend die Randeinflüsse vermindern. Eine weitere Verbesserung betrifft die Konvergenz. Man kann versuchen, bei jeder Lösung der Poissongleichung schon die Antwort der Schrödingergleichung und damit die folgende Veränderung des Potentials mit zu berücksichtigen. Dies führt zu einer drastischen Verbesserung der Konvergenz.

Anhang B

Das Spektrum der spontanen Emission

Der folgende Ausdruck beschreibt die spontane Emissionsrate in Abhängigkeit von der Wellenlänge [142, 143]:

$$r^{\text{spon}}(\hbar\omega) = C \epsilon_r \hbar\omega \sum_{n,m} |I_{h\ m}^{e\ n}|^2 |\mathbf{M}_{qw}|^2 f_c^n(E_t) (1 - f_v^m(E_t)) \rho_r^{2\ D} \mathbf{H}(E_t) \quad (\text{B.1})$$

mit $E_t = \hbar\omega - (E_g + E_{e\ n} - E_{h\ m})$

Hierbei bedeuten: C eine temperaturunabhängige Konstante, $I_{h\ m}^{e\ n}$ das Überlappintegral der Wellenfunktionen des n ten Elektronenzustands und des m ten Lochzustands, \mathbf{M}_{qw} das optische Impuls-Matrixelement, f_c^n und f_v^m die Fermiverteilungen des n ten Elektronenzustands bzw. des m ten Lochzustands, E_g die Bandlückenenergie, $E_{e\ n}$ und $E_{h\ m}$ die Energien des n ten Elektronenzustands bzw. des m ten Lochzustands, $\rho_r^{2\ D}$ die reduzierte zweidimensionale Zustandsdichte und letztendlich $\mathbf{H}(x)$ die Heaviside'sche Stufenfunktion, für die gilt $\mathbf{H}(x > 0) = 1$ und $\mathbf{H}(x < 0) = 0$. Letztere sorgt dafür, dass für Energien $\hbar\omega$ kleiner der Bandlücke der Gain 0 ist.

Desweiteren gilt:

$$\begin{aligned} \rho_r^{2\ D} &= \frac{m_r}{\pi \hbar^2 L_z} & L_z &= \text{Dicke des Quantenfilms} \\ \frac{1}{m_r} &= \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} & & (\text{reduzierte eff. Masse, eff. Elektronenmasse und eff. Löchermasse}) \\ f_c^n(E_t) &= \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{(E_g + E_{e\ n} + \frac{m_r}{m_e^*} E_t - F_c)}{k_B T}\right)} & F_c &= \text{Quasiferminiveau für Elektronen} \\ f_v^m(E_t) &= \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{(E_{h\ m} - \frac{m_r}{m_h^*} E_t - F_v)}{k_B T}\right)} & F_v &= \text{Quasiferminiveau für Löcher} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Das optische Impuls-Matrixelement ist über den Winkel des k -Vektors $\cos^2 \theta \approx k_z^2 / (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$ [142] abhängig von den Übergangsenergien. Eine geschlossene Form des Matrixelements wird an dieser Stelle nicht gegeben, der an Absolutwerten interessierte Leser mag sich den Veröffentlichungen von Pugh *et al.* [144], Sirenko *et al.* [145] und Park *et al.* [146] widmen.

In Wurtzitkristallen besitzen die Leichtloch- und Schwerloch-Zustände eine x - bzw. y -Symmetrie. Dies führt dazu, dass größtenteils Licht mit einer Polarisation des elektrischen Feldes senkrecht zur c -Richtung des Kristalls emittiert wird [147] (TE-Polarisation).

Anhang C

Liste der Proben

Die folgende Tabelle liefert eine Übersicht über die wesentlichen in dieser Arbeit verwendeten Proben, die in unserer Arbeitsgruppe hergestellt wurden.

Probe	Zweck	Abbildung / Seite
BS 595	Oberflächeneffekte	Abbildung 3.4 ff. ab Seite 33
BS 429	Gerissene AlGaIn-Schicht	Abbildung 5.13 auf Seite 71
BS 334	Unterbau mit V-Defekten	Abbildung 6.7 auf Seite 78
BS 111	TEM-Untersuchung von V-Defekten	Abbildung 6.8 auf Seite 79
BS 477	Wachstum auf geätztem Substrat	Abbildung 8.11 auf Seite 98
BS 383	SNOM an GaN-ELOG	Abbildung 8.12 auf Seite 99
BS 517	SNOM an GaN-ELOG	Abbildung 8.13 auf Seite 99
BS 419	PEC-geätzte ELOG-Struktur	Abbildung 8.15 auf Seite 100
BS 529	SNOM an ELOG-Struktur mit Facetten-QWs	Abbildung 9.4 auf Seite 106
BS 517	Tieftemp. SNOM an Unterbau von Facetten-QWs	Abbildung 9.7 auf Seite 108
BS 478	Ringstrukturen	Abbildung 9.8 ff. ab Seite 110
BS 111	Quantenfilme auf V-Defekt-Facetten	Abbildung 9.12 auf Seite 113
BS 214	SNOM-Artefakte	Abbildung 9.15 ff. ab Seite 120
BS 404	Barrierenemission	Abbildung 9.18 auf Seite 123
BS 401	Große V-Defekte (SNOM)	Abbildung 9.19 ff. ab Seite 123
BS 267	6 min Tieftemperaturschicht	Kapitel 10
BS 268	3 min Tieftemperaturschicht	Kapitel 10
BS 269	12 min Tieftemperaturschicht	Kapitel 10
BS 272	24 min Tieftemperaturschicht	Kapitel 10
BS 41	ohne Tieftemperaturschicht	Kapitel 10

Literaturverzeichnis

- [1] H. P. Maruska and J. J. Tietjen, "The Preparation and Properties of Vapor-Deposited Single-Crystal-Line GaN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 15, p. 327, Aug. 1969.
- [2] J. I. Pankove, E. A. Miller, and J. E. Berkeyheiser, "GaN electroluminescent diodes," *IEEE*, p. 78, 1971.
- [3] H. Amano, M. Kito, and I. Akasaki, "p-type conduction in Mg-doped GaN treated with low-energy electron beam irradiation (LEEBI)," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 28, pp. L2112–L2114, Dec. 1989.
- [4] S. Nakamura, Y. Harada, and M. Seno, "Novel metalorganic chemical vapor deposition system for GaN growth," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, pp. 2021–2023, May 1991.
- [5] S. Nakamura, "GaN Growth Using GaN Buffer Layer," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, pp. L1705–L1707, Oct. 1991.
- [6] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, "Highly P-Typed Mg-Doped GaN Films Grown with GaN Buffer Layers," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, pp. L1708–L1711, Oct. 1991.
- [7] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, "*In situ* monitoring and Hall measurements of GaN grown with GaN buffer layers," *J. Appl. Phys.*, vol. 71, p. 5543, June 1992.
- [8] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, "P-GaN / N-InGaN / N-GaN Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, pp. L8–L11, Jan. 1993.
- [9] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, "Si-Doped InGaN Films Grown on GaN Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, pp. L16–L19, Jan. 1993.
- [10] S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, "P-GaN / N-InGaN / N-GaN Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting-Diodes," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, pp. L8–L11, Jan. 1993.
- [11] S. Nakamura, T. Mukai, M. Senoh, S. Nagahama, and N. Iwasa, " $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{N}/\text{In}_y\text{Ga}_{(1-y)}\text{N}$ superlattices grown on GaN films," *J. Appl. Phys.*, vol. 74, p. 3911, Sept. 1993.
- [12] S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, "Candela-class high-brightness InGaN/AlGaIn double-heterostructure blue-light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, p. 1687, Mar. 1994.

- [13] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, "High-power InGaN single-quantum-well-structure blue and violet light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, p. 1868, Sept. 1995.
- [14] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, "High-Brightness InGaN Blue, Green and Yellow Lightemitting Diodes," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, pp. L797–L799, July 1995.
- [15] T. Mukai, M. Yamada, and S. Nakamura, "Characteristics of InGaN-Based UV/Blue/Green/Amber/Red Light-Emitting Diodes," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, p. 3976, July 1999.
- [16] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, and Y. Sugimoto, "InGaN-Based Multi-Quantum-Well-Structure Laser Diodes," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 35, pp. L74–L76, Jan. 1996.
- [17] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and H. Kiyoku, "Room-temperature continuous-wave operation of InGaN multi-quantum-well structure laser diodes with a lifetime of 27 hours," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, p. 1417, Mar. 1997.
- [18] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, H. Kiyoku, Y. Sugimoto, T. Kozaki, H. Umemoto, M. Sano, and K. Chocho, "InGaN/GaN/AlGaN-based laser diodes with modulation-doped strained-layer superlattices grown on an epitaxially laterally overgrown GaN substrate," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, p. 211, Jan. 1998.
- [19] P. Schlotter, R. Schmidt, and J. Schneider, "Luminescence conversion of blue light emitting diodes," *Appl. Phys. A*, vol. 64, p. 417, Apr. 1997.
- [20] G. Bogner, A. Debray, G. Heidel, K. Hohn, U. Müller, and P. Schneider, "White LED production at Osram," *Compound Semiconductor*, vol. 5, p. 28, May 1999.
- [21] S. D. Lester, F. A. Ponce, M. G. Craford, and D. A. Steigerwald, "High dislocation densities in high efficiency GaN-based light-emitting diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, p. 1249, Mar. 1995.
- [22] A. H. Herzog, D. L. Keune, and M. G. Craford, "High-Efficiency Zn-Diffused GaAs Electroluminescent Diodes," *J. Appl. Phys.*, vol. 43, pp. 600–608, Feb. 1972.
- [23] A. K. Chin, H. Temkin, and R. J. Roedel, "Transmission cathodoluminescence: A new SEM technique to study defects in bulk semiconductor samples," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 34, pp. 476–478, Apr. 1979.
- [24] S. Chichibu, T. Azuhata, T. Sota, and S. Nakamura, "Spontaneous emission of localized excitons in InGaN single and multiquantum well structures," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, p. 4188, Dec. 1996.
- [25] R. W. Martin, P. G. Middleton, and K. P. O'Donnell, "Exciton localization and the Stokes' shift in InGaN epilayers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, p. 263, Jan. 1999.

- [26] Y. Narukawa, Y. Kawakami, S. Fujita, S. Fujita, and S. Nakamura, "Recombination dynamics of localized excitons in $\text{In}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$ - $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ multiple quantum wells," *Phys. Rev. B*, vol. 55, p. R1938, Jan. 1997.
- [27] K. O'Donnel, T. Bretkopf, H. Kalt, W. V. der Stricht, I. Moerman, P. Demeester, and P. G. Middleton, "Optical linewidths of InGaN light emitting diodes and epilayers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, p. 1843, Apr. 1997.
- [28] S. Chichibu, D. A. Cohen, M. P. Mack, A. C. Abare, P. Kozodoy, M. Minsky, S. Fleischer, S. Keller, J. E. Bowers, U. K. Mishra, L. A. Coldren, D. R. Clarke, and S. P. DenBaars, "Effects of Si-doping in the barriers of InGaN multiquantum well purplish-blue laser diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, p. 4188, Dec. 1996.
- [29] J. S. Im, H. Kollmer, J. Off, A. Sohmer, F. Scholz, and A. Hangleiter, "Reduction of oscillator strength due to piezoelectric fields in $\text{GaN}/\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ quantum wells," *Phys. Rev. B*, vol. 57, p. R9435, 1998.
- [30] Y. Narukawa, Y. Kawakami, M. Funato, S. Fujita, S. Fujita, and S. Nakamura, "Role of self-formed InGaN quantum dots for exciton localization in the purple laser diode emitting at 420 nm," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, p. 981, Feb. 1997.
- [31] K. Osamura, S. Naka, and Y. Murakami, "Preparation and optical properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 46, p. 3432, Aug. 1975.
- [32] I. Ho and G. B. Stringfellow, "Solid phase immiscibility in GaInN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, p. 2701, Oct. 1996.
- [33] F. Bernardini, V. Fiorentini, and D. Vanderbilt, "Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides," *Phys. Rev. B*, vol. 56, p. R10024, Oct. 1997.
- [34] T. Takeuchi, S. Sota, M. Kasuragawa, M. Komori, H. Takeuchi, H. Amano, and I. Akasaki, "Quantum-Confined Stark Effect due to Piezoelectric Fields in GaInN Strained Quantum Wells," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. L382–L385, Apr. 1997.
- [35] A. Hangleiter, J. S. Im, H. Kollmer, S. Heppel, J. Off, and F. Scholz, "The role of piezoelectric fields in GaN-based quantum wells," *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, vol. 3, p. 15, 1998.
- [36] S. Y. Karpov, "Suppression of phase separation in InGaN due to elastic strain," *MRS Internet J. Nitride Semicond.*, vol. 3, p. 16, Sept. 1998.
- [37] T. L. Tansley and C. P. Foley, "Optical bandgap energy of indium nitride," *J. Appl. Phys.*, vol. 59, p. 3241, 1986.
- [38] T. L. Tansley and C. P. Foley, "Infrared absorption in indium nitride," *J. Appl. Phys.*, vol. 60, p. 2092, 1986.
- [39] V. Y. Davydov, A. A. Klochikhin, R. P. Seisyan, V. V. Emtsev, S. V. Ivanov, F. Bechtstedt, J. Furthmüller, H. Harima, A. V. Mudryi, J. Aderhold, O. Semchinova, and J. Graul, "Absorption and Emission of Hexagonal InN. Evidence of Narrow Fundamental Band Gap," *phys. stat. sol. (b)*, vol. 229, pp. R1–R3, 2002.

- [40] T. Matsuoka, H. Okamoto, M. Nakao, H. Harima, and E. Kurimoto, "Optical bandgap energy of wurtzite InN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, p. 1246, 2002.
- [41] J. Wu, W. Walukiewicz, K. M. Yu, J. W. A. III, E. E. Haller, H. Lu, W. J. Schaff, Y. Saito, and Y. Nanishi, "Unusual properties of the fundamental band gap of InN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, p. 3967, 2002.
- [42] A. Sakai, H. Sunakawa, and A. Usui, "Defect structure in selectively grown GaN films with low threading dislocation density," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, p. 2259, Oct. 1997.
- [43] F. A. Ponce, D. P. Bour, W. T. Young, M. Saunders, and J. W. Steeds, "Determination of lattice polarity for growth of GaN bulk single crystals and epitaxial layers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, p. 337, July 1996.
- [44] "NSM Archive - Gallium Nitride." <http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/GaN>.
- [45] S. Syed, J. B. Heroux, J. Y. Wang, M. J. Manfra, R. J. Molnar, and H. L. Stormer, "Non-parabolicity of the conduction band of wurtzite GaN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, p. 4553, dec 2003.
- [46] J. S. Im, A. Moritz, F. Steuber, V. Härle, F. Scholz, and A. Hangleiter, "Radiative carrier lifetime, momentum matrix element, and hole effective mass in GaN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, p. 631, 1997.
- [47] D. Fritsch, H. Schmidt, and M. Grundmann, "Band-structure pseudopotential calculation of zinc-blende and wurtzite AlN, GaN and InN," *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 235205, June 2003.
- [48] B. Gil, *Group III Nitride Semiconductor Compounds, Physics and Applications*. Oxford University Press, 1998.
- [49] X. H. Wu, C. R. Elsass, A. Abare, M. Mack, S. Keller, P. M. Petroff, S. P. DenBaars, and S. J. Rosner, "Structural origin of V-defects and correlation with localized excitonic centers in InGaN/GaN multiple quantum wells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, p. 692, Feb. 1998.
- [50] H. K. Cho, J. Y. Lee, G. M. Yang, and C. S. Kim, "Formation mechanism of V defects in the InGaN/GaN multiple quantum wells grown on GaN layers with low threading dislocation density," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, p. 215, July 2001.
- [51] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press, 1967.
- [52] A. Polian, M. Grimsditch, and I. Grzegory, "Elastic constants of gallium nitride," *J. Appl. Phys.*, vol. 79, p. 3343, Mar. 1996.
- [53] R. B. Schwarz and K. Khachaturyan, "Elastic moduli of gallium nitride," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, p. 1122, Mar. 1997.
- [54] A. Zoroddu, F. Bernardini, P. Ruggerone, and V. Fiorentini, "First-principles prediction of structure, energetics, formation enthalpy, elastic constants, polarization, and piezoelectric constants of AlN, GaN, and InN: Comparison of local and gradient-corrected density-functional theory," *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 45208, July 2001.

- [55] F. Bernardini and V. Fiorentini, “First-principles calculation of the piezoelectric tensor d of III-V nitrides,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, p. 4145, Apr. 2002.
- [56] H. Siegle, G. Kaszmarczyk, L. Filippidis, A. P. Litvinchik, A. Hoffmann, and C. Thomsen, “Zone-boundary phonons in hexagonal and cubic GaN,” *Phys. Rev. B*, vol. 55, p. 7000, Mar. 1997.
- [57] P. T. Landsberg, *Recombination in semiconductors*. Cambridge University Press, 1991.
- [58] P. Michler, A. Hangleiter, R. Dieter, and F. Scholz, “Identification of a nonradiative recombination center in GaAs,” *J. Appl. Phys.*, vol. 72, p. 4449, Nov. 1992.
- [59] P. Michler, T. Forner, V. Hofsäß, F. Prins, F. Scholz, and A. Hangleiter, “Nonradiative recombination via strongly localized defects in quantum wells,” *Phys. Rev. B*, vol. 49, p. 16632, June 1994.
- [60] B. Monemar, “Fundamental energy gap of GaN from photoluminescence excitation spectra,” *Phys. Rev. B*, vol. 10, p. 676, July 1974.
- [61] S. J. Xu, W. Liu, and M. F. Li, “Direct determination for free exciton binding energy from phonon-assisted luminescence spectra in GaN epilayers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, p. 2959, Oct. 2002.
- [62] T. Shugahara, H. Sato, M. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L. T. Romano, and S. Sakai, “Direct evidence that dislocations are non-radiative recombination centers in GaN,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, pp. L398–L400, Apr. 1998.
- [63] T. Sugahara, M. Hao, T. Wang, D. Nakagawa, Y. Naoi, K. Nishino, and S. Sakai, “Role of Dislocation in InGaN Phase Separation,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, pp. L1195–L1198, Oct. 1998.
- [64] K. Osamura, S. Naka, and Y. Murakami, “Preparation and optical properties of $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 46, pp. 3432–3437, Aug. 1975.
- [65] C. Kisielowski, Z. Liliental-Weber, and S. Nakamura, “Atomic Scale Indium Distribution in a $\text{GaN}/\text{In}_{0.43}\text{Ga}_{0.57}\text{N}/\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ Quantum Well Structure,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. 6932–6936, Nov. 1997.
- [66] I. L. Krestnikov, N. N. Ledentsov, A. Hoffmann, D. Bimberg, A. V. Sakharov, W. V. Lundin, A. F. Tstsul’nikov, A. S. Usikov, and Z. I. Alferov, “Quantum dot origin of luminescence in InGaN-GaN-structures,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, pp. 155310–1 – 155310–4, Oct. 2002.
- [67] T. M. Smeeton, M. J. Kappers, J. S. Barnard, M. E. Vickers, and C. J. Humphreys, “Electron-beam-induced strain within InGaN quantum wells: False indium „cluster” detection in the transmission electron microscope,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, p. 5149, Dec. 2003.
- [68] C. Netzel, R. Doloca, S. Lahmann, U. Rossow, and A. Hangleiter, “Radiative and Non-radiative Recombination Times in Optically Excited GaInN/GaN Quantum Wells,” *phys. stat. sol. (c)*, vol. 0, p. 324, 2002.

- [69] H. A. Zarem, P. C. Sercel, J. A. Lebens, L. E. Eng, A. Yariv, and K. J. Vahala, "Direct determination of the ambipolar diffusion length in GaAs/AlGaAs heterostructures by cathodoluminescence," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 55, pp. 1647–1649, Oct. 1989.
- [70] W. A. Brantley, O. G. Lorimor, P. D. Dapkus, S. E. Haszo, and R. H. Saul, "Effect of dislocations on green electroluminescence efficiency in GaP grown by liquid phase epitaxy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 46, p. 2629, June 1975.
- [71] K. O'Donnel, R. W. Martin, and P. G. Middleton, "Origin of Luminescence from InGaN Diodes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, p. 237, Jan. 1999.
- [72] S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama, N. Iwasa, T. Yamada, T. Matsushita, Y. Sugimoto, and H. Kiyoku, "Subband emissions of InGaN multi-quantum-well laser diodes under room-temperature continuous wave operation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, pp. 2753–2755, May 1997.
- [73] J. S. Im, S. Heppel, H. Kollmer, A. Sohmer, J. Off, F. Scholz, and A. Hangleiter, "Evidence for quantum-dot-like states in GaInN/GaN quantum wells?," *J. Cryst. Growth*, vol. 189/190, pp. 597–600, 1998.
- [74] E. A. Ash and G. Nicholls, "Super-resolution aperture scanning microscope," *Nature*, vol. 237, p. 510, 1972.
- [75] E. Betzig, J. K. Trautman, T. D. Harris, J. S. Weiner, and R. L. Kostelak, "Breaking the Diffraction Barrier: Optical Microscopy on a Nanometric Scale," *Science*, vol. 251, p. 1468, 1991.
- [76] B. Hecht, H. Bielefeld, Y. Inouye, and D. W. Pohl, "Facts and artifacts in near-field optical microscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 81, p. 2491, 1996.
- [77] S. Madsen, *Reflection Scanning Near-field Optical Microscope*. PhD thesis, DME A/S, Danish Micro Engineering, Danish Academy of Technical Sciences, Mikroelektronik Centret of Technical University of Denmark, Oct. 1997.
- [78] M. Xiao, "On near-field scanning optical microscopy; homogeneous and evanescent radiation," *J. Mod. Opt.*, vol. 44, pp. 327–433, July 1997.
- [79] J. Christen, M. Grundmann, and D. Bimberg, "Scanning cathodoluminescence microscopy: A unique approach to atomic scale characterization of heterointerfaces and imaging of semiconductor inhomogenities," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 9, p. 2358, July 1991.
- [80] M. Grundmann, J. Christen, D. Bimberg, A. Hashimoto, T. Fukunaga, and N. Watanabe, "Direct imaging of Si incorporation in GaAs masklessly grown on patterned Si substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, p. 2090, May 1991.
- [81] S. J. Henley and D. Cherns, "Cathodoluminescence studies of threading dislocations in InGaN/GaN as a function of electron irradiation dose," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, p. 3934, Apr. 2003.

- [82] F. Bertram, T. Riemann, J. Christen, A. Kaschner, A. Hoffmann, C. Thomsen, K. Hiramatsu, T. Shibata, and N. Sawaki, "Strain relaxation and strong impurity incorporation in epitaxial laterally overgrown GaN: Direct imaging of different growth domains by cathodoluminescence microscopy and micro-Raman spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, p. 359, Jan. 1999.
- [83] A. Kaschner, A. Hoffmann, C. Thomsen, F. Bertram, T. Riemann, J. Christen, K. Hiramatsu, T. Shibata, and N. Sawaki, "Optical microscopy of electronic and structural properties of epitaxial laterally overgrown GaN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, p. 3320, May 1999.
- [84] F. Bertram, S. Srinivasan, and F. A. Ponce, "Spatial variation of luminescence in thick GaN films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, p. 1222, Feb. 2001.
- [85] T. Riemann, J. Christen, A. Kaschner, A. Hoffmann, C. Thomsen, M. Seyboth, F. Habel, R. Beccard, and M. Heuken, "Three-Dimensional Imaging of ELOG Growth Domains by Scanning Cathodoluminescence Tomography," *phys. stat. sol. (a)*, vol. 188, pp. 751–755, May 2001.
- [86] V. Wagner, O. Parillaud, H. J. Bühlmann, M. Illegems, S. Gradecak, P. Stadelmann, T. Riemann, and J. Christen, "Influence of the carrier gas composition on morphology, dislocations, and microscopic luminescence properties of selectively grown GaN by hydride vapor phase epitaxy," *J. Appl. Phys.*, vol. 92, p. 1307, Aug. 2002.
- [87] F. Bertram, S. Srinivasan, L. Geng, F. A. Ponce, T. Riemann, and J. Christen, "Microscopic correlation of redshifted luminescence and surface defects in thick $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ layers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, p. 3524, May 2002.
- [88] A. Strittmatter, S. Rodt, D. Bimberg, H. Schröder, E. Obermeier, T. Riemann, J. Christen, and A. Krost, "Maskless epitaxial lateral overgrowth of GaN layers on structured Si-(111) substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, p. 727, Feb. 2001.
- [89] A. Kaneta, T. Mutoh, Y. Kawakami, S. Fujita, G. Marutsuki, Y. Narukawa, and T. Mukai, "Discrimination of local radiative and nonradiative recombination processes in an InGaN/GaN single-quantum-well structure by a time-resolved multimode scanning near-field optical microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, p. 3462, Oct. 2003.
- [90] O. Gfrörer, *Konsequenzen von Verspannung und Symmetrie in Gruppe III - Nitriden*. PhD thesis, Physikalisches Institut der Universität Stuttgart, Jan. 2000.
- [91] T. Shiota and K. Nakayama, "The Effect of an Electrostatic Force on Imaging a Surface Topography by Noncontact Atomic Force Microscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 40, pp. L968–L988, Sept. 2001.
- [92] F. F. Froehlich and T. D. Milster, "Mechanical resonance behaviour of near-field optical microscope probes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, p. 1500, Mar. 1997.
- [93] N. A. Burnham, D. D. Dominguez, R. L. Mowery, and R. J. Colton, "Probing the Surface Forces of Monolayer Films with an Atomic-Force Microscope," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 64, p. 1931, Apr. 1990.

- [94] M. Xiao, J. Nieto, J. Siqueiros, and R. Machorro, "Simple device for making optical fiber tips for scanning near field optical microscopes," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 68, p. 2787, July 1997.
- [95] B. I. Yakobson, P. J. Moyer, and M. A. Paesler, "Kinetic limits for sensing tip morphology in near-field scanning optical microscopes," *J. Appl. Phys.*, vol. 73, p. 7984, June 1993.
- [96] E. L. Buckland, P. J. Moyer, and M. A. Paesler, "Resolution in collection-mode scanning optical microscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 73, p. 1018, Feb. 1993.
- [97] D. Zeisel, S. Nettesheim, B. Dutoit, and R. Zenobi, "Pulsed laser-induced desorption and optical imaging on a nanometer scale with scanning near-field microscopy using chemically etched fiber tips," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, p. 2491, Apr. 1996.
- [98] T. Held, S. Emonin, O. Marti, and O. Hollricher, "Method to produce high-resolution scanning near-field optical microscope probes by beveling optical fibers," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 71, p. 3118, Aug. 2000.
- [99] R. Stöckle, C. Fokas, V. Deckert, R. Zenobi, B. Sick, B. Hecht, and U. P. Wild, "High-quality near-field optical probes by tube etching," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, p. 160, July 1999.
- [100] S. Pilevar, K. Edinger, W. Atia, I. Smolyaninov, and C. Davis, "Focused ion-beam fabrication of fiber probes with well-defined apertures for use in near-field scanning optical microscopy," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, p. 3133, June 1998.
- [101] T. Yatsui, M. Kourogi, and M. Ohtsu, "Increasing throughput of a near-field optical fiber probe over 1000 times by the use of a triple-tapered structure," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, p. 2090, Oct. 1998.
- [102] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, and W. T. Vetterling, *Numerical Recipes in C: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 1993.
- [103] X. J. Ning, F. R. Chien, P. Pirouz, J. W. Yang, and M. A. Khan, "Growth defects in GaN films on sapphire: The probable origin of threading dislocations," *J. Mater. Res.*, vol. 11, p. 580, Mar. 1996.
- [104] V. Narayanan, K. Lorenz, W. Kim, and S. Mahajan, "Origins of threading dislocations in GaN epitaxial layers grown on sapphire by metalorganic chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, p. 1544, Mar. 2001.
- [105] P. Visconti, K. M. Jones, M. A. Reshchikov, R. Cingolani, H. Morkoc, and R. J. Molnar, "Dislocation density in GaN determined by photoelectrochemical and hot-wet etching," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, p. 3532, Nov. 2000.
- [106] D. A. Stocker, E. F. Schubert, and J. M. Redwing, "Crystallographic wet chemical etching of GaN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, p. 2654, Nov. 1998.
- [107] F. R. Chien, X. J. Ning, S. Stemmer, P. Pirouz, M. D. Bremser, and R. F. Davis, "Growth defects in GaN films on 6H-SiC substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, p. 2678, May 1996.

- [108] L.-H. Peng, C.-W. Chuang, J.-K. Ho, C.-N. Huang, and C.-Y. Chen, “Deep ultraviolet enhanced wet chemical etching of gallium nitride,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, p. 939, Feb. 1998.
- [109] C. Youtsey, L. T. Romano, and I. Adesida, “Gallium nitride whiskers formed by selective photoenhanced wet etching of dislocations,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, p. 797, Aug. 1998.
- [110] T. Riedl, F. Hitzel, A. Hangleiter, S. Miller, A. Weimar, G. Bröderl, A. Lell, and V. Härle, “Revealing the Defect Structure in Laterally Overgrown GaN Stripes Utilizing Photo-electrochemical Etching Techniques,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, pp. 3381–3382, June 2003.
- [111] S. P. Sundararajan, D. Crouse, and Y.-H. Lo, “Gallium nitride: Method of defect characterization by wet oxidation in an oxalic acid electrolytic cell,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 20, p. 1339, July 2002.
- [112] P. Michler, A. Hangleiter, M. Moser, M. Geiger, and F. Scholz, “Influence of barrier height on carrier lifetime in $\text{Ga}_{0.1-y}\text{In}_y\text{P}/(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_{1-y}\text{In}_y\text{P}$ single quantum wells,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, p. 7280, Sept. 1992.
- [113] P. T. Landsberg, *Recombination in Semiconductors*. Cambridge University Press, 1991.
- [114] J. Liu, N. R. Perkins, M. N. Horton, J. M. Redwing, M. A. Tischler, and T. F. Kuech, “A near-field scanning optical microscopy study of the photoluminescence from GaN films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, p. 3519, 1996.
- [115] J. C. C. Fan, M. W. Geis, and B.-Y. Tsaur, “Lateral epitaxy by seeded solidification for growth of single-crystal Si films on insulators,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 38, p. 365, Mar. 1981.
- [116] Y. Kato, S. Kitamura, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, “Selective growth of GaN and $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ on GaN/sapphire substrates by metalorganic vapor phase epitaxy,” *J. Cryst. Growth*, vol. 144, pp. 133–140, Dec. 1994.
- [117] S. Kitamura, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, “Fabrication of GaN Hexagonal Pyramids on Dot-Patterned GaN/Sapphire Substrates via Selective Metalorganic Vapor Phase Epitaxy,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 34, pp. L1184–L1186, Sept. 1995.
- [118] Z. Liliental-Weber and D. Cherns, “Microstructure of laterally overgrown GaN layers,” *J. Appl. Phys.*, vol. 89, p. 7833, Jan. 2001.
- [119] B. Beaumont, P. Vennéguès, and P. Gibart, “Epitaxial lateral overgrowth of GaN,” *phys. stat. sol. (b)*, vol. 227, pp. 1–43, 2001.
- [120] T. S. Zheleva, F. Karoui, K. Kirchner, M. Derenge, K. A. Jones, R. D. Vispute, and T. Venkatesan, “Epitaxial lateral overgrowth of GaN,” *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 639, p. G5.1.1, 2001.
- [121] A. Shikanai, T. Azuhata, T. Sota, S. Chichibu, A. Kuramata, K. Horino, and S. Nakamura, “Biaxial strain dependence of exciton resonance energies in wurtzite GaN,” *J. Appl. Phys.*, vol. 81, p. 417, Jan. 1997.

- [122] M. Kumagai, S. L. Chuang, and H. Ando, "Analytical solutions of the block-diagonalized Hamiltonian for strained wurtzite semiconductors," *Phys. Rev. B*, vol. 57, p. 15303, June 1998.
- [123] D. Volm, K. Oettinger, T. Streibl, D. Kovalev, M. Ben-Chorin, J. Diener, B. K. Meyer, J. Majewski, L. Eckey, A. Hoffmann, H. Amano, I. Akasaki, K. Hiramatsu, and T. Detchprohm, "Exciton fine structure in undoped GaN epitaxial films," *Phys. Rev. B*, vol. 53, p. 16543, June 1996.
- [124] A. Sakai, H. Sunakawa, and A. Usui, "Transmission electron microscopy of defects in GaN films formed by epitaxial lateral overgrowth," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, p. 481, July 1998.
- [125] P. Hacke, K. Domen, A. Kuramata, T. Tanahashi, and O. Ueda, "Origin of the nonradiative <11-20> line defect in lateral epitaxy-grown GaN on SiC substrates," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, p. 2547, May 2000.
- [126] Z. Yu, M. A. L. Johnson, J. D. Brown, N. A. El-Masry, J. F. Muth, J. W. Cook, JR., J. F. Schetzina, K. W. Haberern, H. S. Kong, and J. A. Edmond, "Epitaxial lateral overgrowth of GaN on SiC and sapphire substrates," *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, vol. 4S1, p. G4.3, 1999.
- [127] S. Y. Karpov, V. G. Prokofyev, E. V. Yakovlev, R. A. Talalaev, and Y. N. Makarov, "Novel approach to simulation of group-III nitrides growth by MOVPE," *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, vol. 4, June 1999.
- [128] R. A. Talalaev, E. V. Yakovlev, S. Y. Karpov, I. Y. Evstratov, A. N. Vorobev, and Y. N. Makarov, "On the possible origins of low indium incorporation during MOVPE of InGaN," *phys. stat. sol. (a)*, vol. 176, p. 253, July 1999.
- [129] S. Y. Karpov, R. A. Talalaev, I. Y. Evstratov, and Y. N. Makarov, "Indium Segregation Kinetics in MOVPE of InGaN-Based Heterostructures," *phys. stat. sol. (a)*, vol. 192, pp. 417–423, Apr. 2002.
- [130] D. F. Storm, "Incorporation kinetics of indium and gallium in indium gallium nitride: A phenomenological model," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, p. 2452, Feb. 2001.
- [131] D. F. Storm, C. Adelmann, and B. Daudin, "Incorporation kinetics of indium in indium gallium nitride at low temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, p. 1614, Sept. 2001.
- [132] H. K. Cho, J. Y. Lee, N. Sharma, C. J. Humphreys, G. M. Yang, C. S. K. ans J. H. Song, and P. W. Yu, "Effect of growth interruptions on the light emission and indium clustering of InGaN/GaN multiple quantum wells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, p. 2594, Oct. 2001.
- [133] M. D. McCluskey, C. G. V. de Walle, C. P. Master, L. T. Romano, and N. M. Johnson, "Large band gap bowing of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, p. 2725, may 1998.
- [134] L. Bellaiche, T. Mattila, L.-W. Wang, S.-H. Wei, and A. Zunger, "Resonant hole localization and anomalous optical bowing in InGaN alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, p. 1842, mar 1999.

- [135] A. Hangleiter, S. Lahmann, C. Netzel, U. Rossow, P. R. C. Kent, and A. Zunger, "Electron and Hole Confinement in GaInN/GaN and AlGaIn/GaN Quantum Wells," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 693, p. 17.2.1, 2002.
- [136] A. Hangleiter, F. Hitzel, S. Lahmann, and U. Rossow, "Composition dependence of polarization fields in GaInN/GaN quantum wells," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, p. 1169, 2003.
- [137] B. Gil, *Low-Dimensional Nitride Semiconductors*. Oxford University Press, 2002.
- [138] A. Hangleiter *unpublished*, 2003.
- [139] "Semiconductors information web site." <http://www.semiconductors.co.uk/nitrdes3189.htm>.
- [140] S.-H. Wei and A. Zunger, "Valence band splittings and band offsets of AlN, GaN, and InN," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, p. 2719, oct 1996.
- [141] I.-H. Tan, G. L. Snider, L. D. Chang, and E. L. Hu, "A self-consistent solution of Schrödinger-Poisson equations using a nonuniform mesh," *J. Appl. Phys.*, vol. 68, p. 4071, oct 1990.
- [142] S. L. Chuang, *Physics of Optoelectronic Devices*. Wiley-Interscience publication, 1995.
- [143] G. Lasher and F. Stern, "Spontaneous and Stimulated Recombination Radiation in Semiconductors," *Phys. Rev.*, vol. 133, p. A553, Jan. 1964.
- [144] S. K. Pugh, D. J. Dugdale, S. Brand, and R. A. Abram, "Band-gap and k.p. parameters for GaAlN and GaInN alloys," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, p. 3768, 1999.
- [145] Y. M. Sirenko, J. B. Jeon, B. C. Lee, K. W. Kim, and M. A. Littlejohn, "Hole scattering and optical transitions in wide-band-gap nitrides: Wurtzite and zinc-blende structures," *Phys. Rev. B*, vol. 55, p. 4360, 1997.
- [146] S.-H. Park and S.-L. Chuang, "Comparison of zinc-blende and wurtzite GaN semiconductors with spontaneous polarization and piezoelectric field effects," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, p. 353, 2000.
- [147] W. W. Chow and S. W. Koch, *Semiconductor-Laser Fundamentals*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1999.

Lebenslauf

Name: Frank Ferdinand Hitzel
Geburtsdatum: 7.7.1972
Geburtsort: Hannover, Bundesrepublik Deutschland
Familienstand: ledig

1979–1985	Grundschule Westercelle und Orientierungsstufe d. Schulzentrums Burgstraße, Celle
1985–1992	Gymnasium Ernestinum, Celle
1992–1993	Grundwehrdienst
1993–1999	Physikstudium an der Technischen Universität Braunschweig, Di- plomarbeitsthema: Abhängigkeit der effektiven Elektronenmasse in n-InGaAs/InP Quantenschichten von der Ladungsträgerkonzentration
1999–2004	Doktorand am Institut für Technische Physik, Technische Univer- sität Braunschweig

Danksagung

Dies ist nun die geeignete Stelle, um sich bei allen zu bedanken, die bei der Entstehung dieser Arbeit mitgeholfen haben.

Zunächst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. A. Hangleiter für die gute Unterstützung und die Ermöglichung dieser Arbeit bedanken.

Weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr. A. Waag vom Institut für Halbleitertechnik für die Übernahme des zweiten Referats, sowie Herrn Prof. Dr. R. Werner für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Ein wesentlicher Teil der Untersuchungen dieser Arbeit wurde an Proben der Firma OS-RAM Opto Semiconductors durchgeführt, bei deren Mitarbeitern ich mich für die Bereitstellung der Proben und die gute Zusammenarbeit herzlich bedanke. Der größte Teil der Proben stammt aus eigenem Hause und ich bedanke mich bei Herrn Dr. Rossow und Frau Nicole Riedel für die Durchführung der Epitaxie-Experimente.

Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei allen Kollegen aus der Werkstatt, insbesondere bei den Herren Rudi Braunschweig, Holger Kroker, Frank Werner und Hans-Jürgen Wruck für ihre professionelle Arbeit und die freundschaftliche Unterstützung, ohne die die Durchführung dieser Arbeit ebenfalls nicht möglich gewesen wäre.

Eine weitere Voraussetzung für die Durchführung dieser Arbeit war die gute Zusammenarbeit mit der Firma Danish Micro Engineering. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Curt Sander für sein offenes wissenschaftliches Interesse sowie seinen Mitarbeitern Glenn Nielsen, Birgit Norsbo, Jens Hovgaard und Jesper Schmidt.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Klaffs für die Experimente zur Herstellung von Auflösungstestproben mittels Elektronenstrahlolithographie sowie die zahlreichen Diskussionen.

Des Weiteren geht mein Dank an Stefan Hoppe von der Arbeitsgruppe Fumagalli der Freien Universität Berlin für die Experimente zur Herstellung optischer Sonden.

Den Herren Robert Hofmann und Horst Simontowski danke ich für die langjährige gute Zusammenarbeit und die permanente Möglichkeit der kurzfristigen Bereitstellung von Ausrüstung und diverser Messgeräte.

Wichtig für das gute Gelingen einer solchen Arbeit ist eine freundschaftliche Arbeitsatmosphäre, wie sie am Institut für Technische Physik zu jeder Zeit gegeben war. Für die schöne gemeinsame Zeit bedanke ich mich bei meinen (derzeitigen und ehemaligen) Kollegen Ulf Ahrend, Uta Baronick, Andreas Buchholz, Daniel Fuhrmann, Marco Grewe, Alexander Harke, Sabine Heppel, Dr. Jin Seo Im, Gerrit Klewer, Sandra Lahmann, Carsten Netzel, Bianca Postels, Nicole Riedel, Dr. Thomas Riedl, Dr. Uwe Rossow, Dagmar Schumacher, Maike Spieker und Frauke Tams.

Da eine konfus aufgebaute Arbeit mit vielen Tippfehlern recht ungünstig zu lesen ist, möchte ich mich bei meinen Lektoren bzw. Korrektoren Dr. Thomas Riedl, meiner Freundin Anja

Grossgebauer sowie meiner Mutter Ursula Hitzel bedanken, von deren guter Arbeit sich der Leser selbst ein Bild machen kann. Falls es jedoch Grund zur Beanstandung geben sollte, beschweren Sie sich bitte direkt bei o.g. Personen ;-)

Und vor allem danke ich meiner Familie, die mich während der gesamten Ausbildungszeit mit aller Kraft unterstützt hat.